

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DA LIGA Zr-Nb-Mn PARA APLICAÇÃO EM REATORES NUCLEARES

Thais de Brito Pintor

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Rafaella Martins Ribeiro

Rio de Janeiro
Setembro de 2018

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DA LIGA
Zr-Nb-Mn PARA APLICAÇÃO EM REATORES NUCLEARES

Thais de Brito Pintor

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.

Prof. Adriana da Cunha Rocha, Ph.D.

Prof. Monique Osório Talarico da Conceição, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2018

Pintor, Thais de Brito

Interação do hidrogênio com a microestrutura da liga Zr-Nb-Mn para aplicação em reatores nucleares/Thais de Brito Pintor. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIII, 105 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Rafaella Martins Ribeiro

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 93 – 105.

1. Liga da base de ZrNb.
 2. Hidretos.
 3. Indústria Nuclear.
- I. Ribeiro, Rafaella Martins.
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*À família de Brito Pintor e ao
meu companheiro Thiago.*

Agradecimentos

À Deus e todos os meus amigos espirituais que me emanam força, boa energia e inspiração para eu conseguir seguir a minha caminhada.

À toda família de Brito Pintor, em especial aos meus pais, Rosana e Felipe, aos meus irmãos, Lucas, Thales, Letícia e Luiz Felipe, aos meus avôs Aurora e Everest. Eu devo tudo da minha vida ao amor de vocês. Obrigada, por serem meu porto seguro, amigos, confidentes e principalmente por acreditarem mais em mim do que eu mesma.

À minha orientadora e amiga Rafaella Ribeiro, por toda ajuda, companheirismo, ensinamento e acolhimento. Não existe palavra capaz de expressar a minha gratidão.

A família Carvalho Gonçalves, em especial ao meu companheiro Thiago pelo apoio, por não ter me deixado desistir e principalmente, pelo carinho.

A toda equipe do Laboratório de Propriedades Mecânicas, por sempre estarem dispostos a ajudar. A todos aos funcionários e técnicos do PEMM.

Às minhas amigas de longa data, Anna Paula Val, Grazielle Peres, Gabriela Moraes, Laura Barcellos, Rayra Vieira e Thais Sequeira pela compreensão nos momentos de ausência, por sempre me apoiarem durante toda minha vida.

Aos colegas do Laboratório PROPMEC, em especial à Alessandra Guimarães, Ligia Yassuda, Sara Marques, Renata Silva, Leandro Oliveira e Maurício Scal e aos técnicos Rafael, Robson e Oswaldo por me ajudarem e não me deixarem desistir.

Aos meus amigos Debora Molter e Artur Toshimitsu, por todo apoio na revisão e elaboração dessa dissertação e principalmente pela verdadeira amizade.

Aos colegas da Gerdau, em especial ao Gabriel Evangelista e Rodrigo Vitorino, pela ajuda e apoio à finalização desse estudo.

À CAPES pela bolsa de mestrado cedida durante o primeiro ano desse trabalho. Às empresas, INB, CBMM e Gerdau pela doação da matéria prima.

Ao Laboratório de Microscopia Ótica, onde foi realizado as imagens de microscopia ótica, ao Laboratório TERMIC, onde foram realizadas as laminações, ao Laboratório DEMAT onde foram feitas as fusões e tratamentos térmicos, ao Laboratório de Aulas Práticas e Metalografia onde foi feita a preparação das amostras, todos pertencentes ao PEMM - COPPE / UFRJ, e aos seus técnicos pelo apoio e disponibilidade.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DA LIGA Zr-Nb-Mn PARA APLICAÇÃO EM REATORES NUCLEARES

Thais de Brito Pintor

Setembro/2018

Orientador: Rafaella Martins Ribeiro

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ligas de zircônio são utilizadas para a fabricação das varetas combustíveis de reatores nucleares devido as suas propriedades mecânicas, baixa capacidade de absorção de nêutrons e boa resistência à corrosão. Os reatores brasileiros são do tipo PWR na sua condições de operação, o hidrogênio oriundo da decomposição radiolítica da água pode ser absorvido pelo material formando hidreto de zircônio, fase deletéria para o componente. Para aumentar o tempo de operação das varetas, é necessário desenvolver novas ligas que retardem ou reduzam este efeito. Foi utilizado simulação computacional via Thermo-Calc[®] para auxílio na determinação de três ligas: Zr-0,9Nb-0,1Mn; Zr-0,8Nb-0,2Mn e Zr-0,6Nb-0,4Mn e o módulo Prisma para determinação de raio médio e fração volumétrica de precipitados. A interação do hidrogênio com a microestrutura foi analisada através de ensaios de espectroscopia de dessorção térmica (TDS), técnica que mostrou extremamente eficiente para a determinação dos parâmetros difusionais das ligas propostas, o coeficiente de difusão das ligas são da ordem de 10^{-12} m²/s e estão de acordo com a literatura. A análise dos hidretos via microscopia ótica revelou hidretos majoritariamente alinhados. Os resultados permitem apontar o Mn como promissora adição para as ligas de zircônio em função do potencial de aumento da resistência mecânica e orientação dos hidretos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

HYDROGEN INTERACTION WITH THE MICROSTRUCTURE OF A Zr-Nb-Mn ALLOY FOR NUCLEAR REACTOR APPLICATION

Thais de Brito Pintor

September/2018

Advisor: Rafaella Martins Ribeiro

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Zirconium alloys are used for the manufacture of fuel rods for nuclear reactors due to their mechanical properties, low neutron absorption capacity and good corrosion resistance. Brazilian reactors are of the PWR type. Under operating conditions hydrogen derived from the radiolytic decomposition of water can be absorbed by the rod material forming zirconium hydride, a deleterious phase for the component. To increase the service lives of the rods, it is necessary to develop new alloys that reduce this effect. Computer simulation via Thermo-Calc[®] was used to aid the determination of the composition of three alloys: Zr -0.9Nb-0.1Mn; Zr-0.8Nb-0.2Mn and Zr-0.6Nb-0.4Mn. The Prisma mode was used to estimate the mean radius and volumetric fraction of the precipitation. Hydrogen interaction with the microstructure was analyzed by thermal desorption spectroscopy (TDS). This technique proved itself very efficient for the determination of diffusion parameters of these proposed alloys, diffusion coefficients found are in the order of 10^{-12} m²/s, in accordance with the literature. The analysis of hydrides, performed by optical microscopy, revealed these were almost aligned. Results point out Mn as a promising addition element for zirconium alloys due to its potential in increasing mechanical resistance and hydrides orientation.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Panorama da indústria nuclear no mundo	3
2.2 Panorama da indústria nuclear no Brasil	6
2.3 Acordos de cooperação nuclear	9
2.4 Reatores nucleares	10
2.4.1 Reator nuclear a água pressurizada - PWR	11
2.5 Componentes de um reator	12
2.5.1 Elemento combustível	13
2.6 Zircônio e suas ligas	15
2.7 Ligas especiais de zircônio para aplicação nuclear	17
2.7.1 Efeito da adição de elementos de liga	23
2.8 Hidrogênio nos metais	32
2.8.1 Sistema zircônio-hidrogênio	34
2.8.2 Solubilidade	36
2.8.3 Difusividade e Permeabilidade	37
2.8.4 Fragilização por hidrogênio e seus danos	39
2.9 Rota de fabricação da vareta combustível	43
2.10 Termodinâmica computacional e metodologia Calphad	49
3 Materiais e Métodos	51
3.1 Materiais	51
3.2 Métodos	52
3.2.1 Termodinâmica computacional	52
3.2.2 Fusão das ligas	53
3.2.3 Processamento termomecânico	54
3.2.4 Hidrogenação Gasosa	57

3.2.5	Espectroscopia de dessorção térmica (TDS)	58
3.2.6	Caracterização microestrutural	60
4	Resultados e Discussões	62
4.1	Termodinâmica computacional	62
4.2	Fusão das ligas	69
4.3	Processamento termomecânico	71
4.3.1	Tratamento térmico	75
4.4	Espectroscopia de dessorção térmica - TDS	80
4.5	Caracterização microestrutural dos hidretos	88
5	Conclusões	91
6	Trabalhos futuros	92
	Referências Bibliográficas	93

Lista de Figuras

2.1	Quantidade de reatores em construção por país.	5
2.2	Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte no Brasil.	7
2.3	Complexo Nuclear de Angra dos Reis, com Angra 1 à esquerda, Angra 2 ao centro e Angra 3 em construção à direita.	8
2.4	Quantidade de reatores no mundo por tipo em operação e em construção.	10
2.5	Ilustração do esquema de funcionamento de um reator do tipo PWR.	12
2.6	Ilustração do elemento combustível e seu posicionamento em um reator PWR.	14
2.7	Diagrama de pressão por temperatura do zircônio.	16
2.8	Precipitados de Nb típicos da liga Zr-1Nb após tratamento térmico.	27
2.9	Diagrama de fase Zr-Nb.	28
2.10	Microscopia eletrônica de varredura de uma região bifásica ($\alpha+\beta$) após extrusão a quente e microscopia eletrônica de transmissão de uma região de recristalização dinâmica	29
2.11	Diagrama de fase Zr-Mn.	30
2.12	Imagem obtida por MET da liga de Zr-Nb-Mn após tratamento térmico a 750°C por 2 horas, apresentando grãos equiaxiais com precipitados no seu interior.	31
2.13	Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma fase gasosa.	33
2.14	Esquema simplificado da distribuição de energia potencial entre H-Me perto de um sítio aprisionador.	34
2.15	Diagrama de Fase Zr-H.	35
2.16	Sítio intersticial tetragonal da estrutura hexagonal.	36
2.17	Representação esquemática das possíveis orientações dos hidretos e da tensão (σ_H) sofrida pelo tubo na direção circunferencial paralela à superfície do tubo e na direção radial à superfície do tubo.	41
2.18	Amostra com hidretos na direção circunferencial e após sofrer tração de 250 MPa apresentando hidretos reorientados.	41

2.19	MEV de um <i>blister</i> na seção transversal do revestimento de Zircaloy-4 carregado com hidrogênio.	42
2.20	Fluxograma de uma rota de processamento termomecânico genérica para uma liga do tipo Zr-Nb.	44
2.21	Microestrutura da liga Zr-1Nb recozido por 1 hora a 580°C, por 4 horas a 580°C, por 1 hora a 630°C e por 4 horas a 630°C.	46
2.22	Ilustração esquemática das variações de valor de Q, resultando em diferentes orientações e suas respectivas figuras de polo.	47
2.23	Ilustração da orientação ideal após o tratamento a frio em uma rotação de 20°-40° em relação ao eixo 0001.	48
2.24	Microscopia eletrônica de transmissão da liga de Zr-1Nb com redução de 30%, 50%, 70% e recozidas por 30 minutos a 580°C, recozida a 530°C, recozida a 580°C e recozida a 600°C por 30 minutos após redução de 50%.	49
3.1	Forno elétrico a arco Bühler AM-VARIO 400.	54
3.2	Fluxograma da rota de processamento que foi adotada nesse trabalho.	55
3.3	Fotografia do equipamento de TDS utilizado no presente trabalho.	59
3.4	Exemplo de curva de permeação para determinação do ponto de inflexão.	59
4.1	Diagrama de fase Zr-Mn (base usada: TTI3).	64
4.2	Ilustração esquemática das estruturas cristalinas presentes no diagrama de fase ZrMn.	64
4.3	Diagrama de fase Nb-Mn (base usada:TBIC).	65
4.4	Estruturas cristalinas presentes no diagrama de fase Nb-Mn; BCC-A2, cúbico de corpo centrado; CBCC-A12, do tipo α -Mn; CUB-A13 do tipo β -Mn.	66
4.5	Isopleta em 99%Zr e substituindo de um elemento de liga em detrimento do outro, ambos utilizando a base PURE5; Nb substituído pelo Mn; Mn em substituição do Nb.	67
4.6	Curvas de resfriamento das três ligas propostas no presente trabalho (base usada:TBIC).	69
4.7	Exemplo de um dos lingotes fundidos nesse trabalho.	70
4.8	Corte transversal ao lingote para comprovação de que a fusão está homogênea por toda espessura do material.	70
4.9	Aspecto superficial da amostra laminada a quente após redução de 30% na direção longitudinal à peça.	71
4.10	Aspecto superficial da amostra laminada a quente após redução de 40% na direção transversal à peça.	72

4.11	Aspecto superficial da amostra laminada à quente após redução de 64%.	73
4.12	Morfologia da amostra laminada à frio.	74
4.13	Curvas de fração volumétrica e raio médio dos precipitados de Nb- β da liga 0,9Nb0,1Mn (base usada: TCFE8/ MOBFE3).	77
4.14	Curvas de fração volumétrica e raio médio dos precipitados de Nb- β da liga 0,8Nb0,2Mn (base usada: TCFE8/ MOBFE3).	78
4.15	Curvas de fração volumétrica e raio médio dos precipitados de Nb- β da liga 0,6Nb0,4Mn (base usada: TCFE8/ MOBFE3).	79
4.16	TDS das ligas de 0,9Nb-0,1Mn laminadas à frio e tratadas termicamente.	81
4.17	TDS das ligas Zr-Nb-Mn tratadas termicamente.	82
4.18	TDS das ligas ZrNbMn tratadas termicamente.	83
4.19	Integral da curva de TDS e curva teórica de fluxo de hidrogênio pelo tempo da amostra 0,9Nb-0,1Mn.	84
4.20	Integral da curva de TDS e curva teórica de fluxo de hidrogênio pelo tempo da amostra 0,8Nb-0,2Mn.	85
4.21	Integral da curva de TDS e curva teórica de fluxo de hidrogênio pelo tempo da amostra 0,6Nb-0,4Mn.	85
4.22	Microscopia ótica das ligas 0,9Nb-0,1Mn, ilustrando a morfologia e direcionalidade dos hidretos.	88
4.23	Microscopia ótica das ligas 0,8Nb-0,2Mn, ilustrando a morfologia e direcionalidade dos hidretos.	89
4.24	Microscopia ótica das ligas 0,6Nb-0,4Mn, ilustrando a morfologia e direcionalidade dos hidretos.	89

Lista de Tabelas

2.1	Nomenclatura dos diferentes tipos de reatores.	11
2.2	Elemento combustível de Angra 1 e 2	15
2.3	Composição química das ligas zircônio, comerciais e em desenvolvi- mento, para aplicação em vareta combustível de reatores nucleares. . .	20
2.4	Principais elementos químicos usados como elemento de liga para as ligas de zircônio e suas respectivas funções estabilizadoras.	24
3.1	Composição química e nomenclatura das ligas estudadas.	51
3.2	Características dos elementos usados na fusão das ligas.	51
3.3	Absorção de nêutrons dos elementos usados no presente trabalho e nas principais ligas de zircônio.	52
3.4	Peso dos elementos utilizados na constituição das ligas.	53
4.1	Parâmetros para análise da solubilidade baseada nas regras de Hume- Rothry [1].	63
4.2	Dimensão e redução das ligas de zircônio ao final da etapa de primeira de laminação à quente.	72
4.3	Dimensão e redução das ligas de zircônio ao final da segunda etapa de laminação a quente.	74
4.4	Dimensão e redução das ligas de zircônio ao final da etapa de la- minação a frio.	74
4.5	Redução e dimensionamentos efetivos após cada etapas do processa- mento termomecânico.	75
4.6	Comparação da simulação computacional dos valores de raio médio e fração volumétrica das ligas de Zr-Nb-Mn considerando o recozimento à 650° por 2 horas com os valores de limite de resistência presentes na literatura.	80
4.7	Coeficientes de difusão experimentais e teóricos das ligas de Zr-Nb-Mn. 86	
4.8	Solubilidade, permeabilidade calculadas e os resultados de simulação computacional das ligas de Zr-Nb-Mn.	87
4.9	Tamanho médio e quantidade de hidretos nas ligas ZrNbMn.	90

Capítulo 1

Introdução

O consumo de energia é um dos assuntos que mais preocupam autoridades em todo o mundo. Além do aumento do consumo global de energia, suas principais fontes são responsáveis pela emissão de gases que agravam o efeito estufa, aumentando o aquecimento global. Com isso, os países têm procurado novas alternativas mais eficazes de geração de energia e que emitam menos gases poluentes [2, 3]. Nesse cenário, a energia nuclear é uma das alternativas, pois possui alta eficiência energética e não emite gases poluentes. No Brasil, um dos aspectos a ser desenvolvido nesse setor é a garantia de autossuficiência de suprimentos para a operação das usinas [4].

Ligas de zircônio são utilizadas para a fabricação das varetas combustíveis de reatores nucleares devido à baixa absorção de nêutrons e alta resistência à corrosão em ambientes de alta pressão e temperatura. Os reatores brasileiros são do tipo PWR (Pressurized Water Reactor) e nas condições de operação (320°C e 160 atm) ocorre a decomposição radiolítica da água [5]. O hidrogênio oriundo desse fenômeno pode ser absorvido pelo material, podendo ocorrer a formação de hidretos, afetando suas propriedades mecânicas. Dependendo do processo de fabricação das varetas, os hidretos podem estar orientados na direção circunferencial (paralelos à superfície da vareta) ou na direção radial (perpendiculares à superfície da vareta). Hidretos radiais limitam a vida em serviço da vareta combustível. Para aumentar o tempo de vida útil e a segurança destes componentes em serviço, novas ligas e processamentos são sugeridos e realizados [5].

Durante o desenvolvimento das ligas de zircônio foram incorporadas uma grande variedade de elementos de liga com objetivo de aumentar a vida útil dos componentes, elevar a resistência mecânica, a resistência à oxidação e a resistência à fragilização por hidrogênio, sem afetar a sua capacidade de absorção de nêutrons [6]. Além disso, é desejado que esses elementos estabilizem uma das fases da liga, refinem os grãos da microestrutura e permitam que ocorra uma fina precipitação de fase rica

em nióbio [5]. Neste contexto, esse trabalho visa propor a adição de Mn em uma liga a base de Zr-Nb para aplicação nuclear, objetivando a melhoria das propriedades da liga na presença do hidrogênio. A motivação desse trabalho surgiu da indicação de que o Mn aumenta a resistência da liga, retarda a absorção de hidrogênio, sem afetar a resistência à corrosão da liga Zr-Nb-Mn proposta por Ribeiro [7].

Para definir as composições estudadas neste trabalho foram realizadas simulações computacionais utilizando o software Thermo-Calc[®], sendo possível a determinação de três diferentes composições químicas para as ligas. A qualificação do desempenho das ligas com as adições propostas se deu através de suas fusões, processamento mecânico e tratamentos térmicos para adequação da microestrutura. O efeito do hidrogênio, sua interação com a microestrutura, parâmetros difusionais e as condições de formação do hidreto foram determinados através de ensaios de espectroscopia de dessorção térmica (TDS), simulação computacional via Prisma e e caracterização microestrutural via microscopia ótica; de onde foi possível, de forma coerente, determinar os parâmetros difusionais das ligas propostas, o raio médio e fração volumétrica de precipitados e apontar a necessidade de reavaliação do tratamento térmico, além de indicar uma respostas interessantes de alinhamento dos hidretos das ligas propostas.

Os resultados mostram que, dentre as ligas foi observada diferença entre a morfologia, distribuição e tamanho de hidretos, sendo possível sugerir a importância do Mn como um promissor elemento de liga para aplicação em reatores nucleares.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Panorama da indústria nuclear no mundo

O abastecimento e a geração de energia são questões sociais e políticas de extrema importância para a sociedade moderna. As mudanças climáticas, as variações dos preços de mercado dos combustíveis fósseis e a escassez de recursos naturais são pautas de diversos conselhos mundiais. Atualmente é indispensável o uso de uma energia confiável, ou seja, inerente às variações ambientais e que possua um preço competitivo [4].

Em dezembro de 2015, foi realizado em Paris a Conferência do Clima da ONU, a COP-21, que reuniu 188 países para fecharam o acordo de Paris que limita as emissões de dióxido de carbono. Esse acordo mundial é mais uma tentativa de diminuir o efeito estufa [3]. A COP-21 foi considerada um feito histórico, pois pela primeira vez envolveu quase todos os países do mundo. Esse acordo indica que cada vez mais os grandes governantes, por exemplo do Canadá, Finlândia, França, México e Reino Unido, estão atendendo aos apelos da sociedade científica que alertam para uma eminente catástrofe ambiental. Em novembro de 2017, ocorreu na Alemanha a COP-23, cujo o objetivo foi criar uma forma de manter o avanço realizado no acordo de Paris, mediante o recente anúncio dado pelo governo dos Estados Unidos de se retirar do tratado [3]. Ainda na COP-23, mais de 20 países lançaram uma nova aliança para eliminar as fontes de energia tradicional, como as usinas de energia de carvão. Outro resultado positivo foi o lançamento do Programa de Apoio para as Contribuições Nacionalmente Determinadas, onde a ONU junto com os governos da Alemanha e da Espanha e com a Comissão Europeia planejam fazer um investimento superior a 37 milhões de euros em estratégias para a redução da emissões de gases do efeito estufa, mantendo a meta assumida no acordo de Paris [3].

Nesse contexto, a energia nuclear torna-se uma opção estratégica para conciliar desenvolvimento, segurança de abastecimento, proteção contra a oscilação do preço

do petróleo e escassez dos combustíveis fósseis, além da diminuição de emissão de gases poluentes. Hoje a indústria nuclear é capaz de gerar cerca de 11% da energia elétrica consumida mundialmente com 449 plantas em funcionamento e mais 56 reatores em construção [8, 9]. De todos os reatores em operação no mundo 65% deles são do tipo *PWR* (*Pressurized Water Reactor*) mesmo modelo usado em Angra 1 e 2 e futuramente, em Angra 3 [9]. Esse valor mostra a eficiência e a segurança do modelo de reator usado no Brasil.

Após o acidente de Fukushima (Japão), em março de 2011, toda a indústria nuclear começou a tomar medidas preventivas e fazer avaliações quanto à resistência de seus reatores contra acidentes dessa natureza e desenvolveram planos para aumentar a eficácia do sistema de segurança da usina e desligamento de reatores. O Japão é o terceiro país com maior número de reatores em funcionamento. A Alemanha, que é considerada uma das maiores potências econômicas da zona do Euro, tomou a decisão de espontaneamente desligar alguns dos seus reatores. Já a França diminuiu sua produção, mas voltou a aumentá-la em 2014 e, em janeiro de 2018, a França assinou uma acordo de cooperação e desenvolvimento de energia nuclear com a China, com foco nas áreas como tecnologias de reatores nucleares, combustíveis, materiais avançados e ciclos de combustível nuclear[10]. Acordos como esse demonstram que alguns governos consideram uma boa estratégia investir nesse tipo de energia. Atualmente, os Estados Unidos da América possuem 99 reatores em funcionamento e ainda 2 em construção; com isso, aproximadamente 33% da geração de energia nuclear do mundo é proveniente desse país [4, 9].

Conforme mostra a Figura 2.1, os últimos dados revelados pela AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica) de março de 2018 apontam que os 15 países, dentre eles os mais populosos do mundo, estão construindo 56 novos reatores com capacidade total líquida de 57.192 MW [9]. Dentre esses países destacam-se a China, Coreia do Sul, Índia e Rússia, pois todos eles têm objetivo de crescimento econômico. Assim como esses países, o Brasil adotou a estratégia de continuar investindo na construção de novos reatores, mas Angra 3 não se encontra nos dados de reatores em construção da Agência Internacional de Energia Atômica.

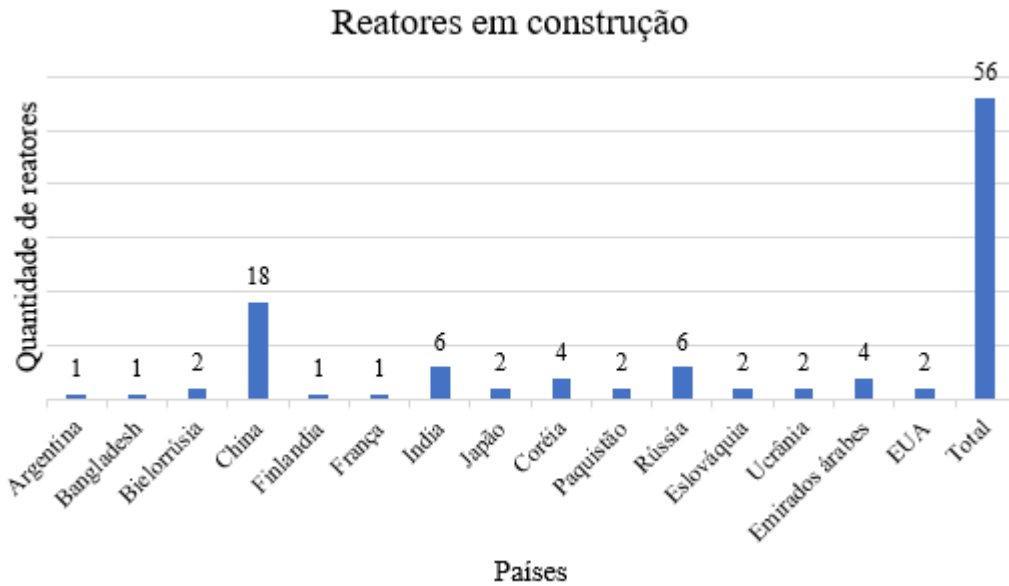


Figura 2.1: Quantidade de reatores em construção por país. Adaptado de [9].

Em termos de projeções futuras, a Associação Nuclear Mundial apresentou um cenário bastante ambicioso ao propor o programa *Harmony* que tem por objetivo a adição de 1000 GWe de nova capacidade nuclear até 2050. Para tanto, será necessário a geração de 25 GWe por ano a partir de 2021, aumentando para 33 GWe por ano, o que não é muito diferente dos 31 GWe adicionados em 1984. Dessa forma, a indústria nuclear fornecerá um quarto da eletricidade mundial o que reduziria substancialmente as emissões de dióxido de carbono e terá um impacto direto na maior problemática do século, o efeito estufa e o aquecimento global [8].

Além da geração de energia nuclear proveniente das usinas nucleares, existem mais de 140 navios, principalmente submarinos, impulsionados por cerca de 180 reatores nucleares. Esses reatores, para propulsão de embarcações, foram desenvolvidos pelas principais marinhas do mundo. Desde a Guerra Fria, o conhecimento adquirido na construção desses reatores tem desempenhado um papel importante para o aprimoramento da produção eletro-nuclear [8]. Em 2008, o Brasil firmou um acordo com a França e, em 2011, começou a fabricação do primeiro submarino nuclear do país. A parceria prevê a construção de submarinos convencionais (submarinos S-BR) para dar experiência e escala de produção de equipamentos que serão comuns aos dois tipos de submarinos [11]. No dia 20 de fevereiro de 2018, ocorreu a cerimônia de integração do submarino da classe Riachuelo (submarino S-BR) que deve ser lançado ao mar no segundo semestre desse ano [12].

Dentro desse contexto, alguns aspectos sobre o panorama dessa indústria no Brasil serão tratados a seguir.

2.2 Panorama da indústria nuclear no Brasil

Uma das formas de se avaliar um país é por meio do seu consumo energético. Por isso, órgãos como a Empresa de Pesquisa Energética (EPE) e o Ministério de Minas e Energia, desenvolvem estudos que projetam o crescimento do país aliado ao consumo médio de energia por setor, por habitante etc. Segundo a *Energy Information Administration (EIA)*, o Brasil é apontado como oitavo maior consumidor mundial de energia elétrica, sendo o terceiro maior consumidor das Américas ficando atrás apenas do Canadá e EUA [13].

O consumo de energia é diretamente influenciado pelo crescimento do país; portanto, se um dos objetivos do Brasil é o desenvolvimento e crescimento, torna-se de extrema importância a autossuficiência energética. Segundo o Ministério de Minas e Energia de 2015 para 2016 ocorreu uma diminuição de 2,2% do consumo de energia, assim como houve um encolhimento do PIB nacional nesse mesmo período[14]. Em termos gerais, o PIB nacional diminuiu 3,6% e a oferta de energia teve uma redução de 3,8% [15]. Entretanto, nos próximos 10 anos é esperado que o PIB aumente 2,5% ao ano, logo, é esperado que o consumo tenha um aumento de aproximadamente 3,7% ao ano [14].

Segundo o balanço energético de 2017 divulgado pelo Ministério de Minas e Energia [15], 68,1% da energia gerada no Brasil é proveniente de hidroelétricas. Entretanto, com as variações climáticas e escassez de chuva em determinadas épocas do ano, no auge da crise hídrica em 2014 e 2015 foi autorizado o consumo do “volume morto” de algumas represas. Esse cenário é extremamente preocupante e, para evitar novas crises como essa, o governo precisa diversificar as fontes de geração de energia elétrica. O Plano Nacional de Energia (PNE-2030) prevê a construção de mais quatro usinas até 2030, cada uma com capacidade de 1000 MW. O objetivo inicial é que duas sejam construídas no sudeste e outras duas no nordeste [16]. A Figura 2.2, mostra o cenário nacional de oferta de energia de acordo com cada setor. É possível observar que a maior parte da matriz energética é proveniente de fontes renováveis, destacando a energia proveniente de fontes hídricas [15].

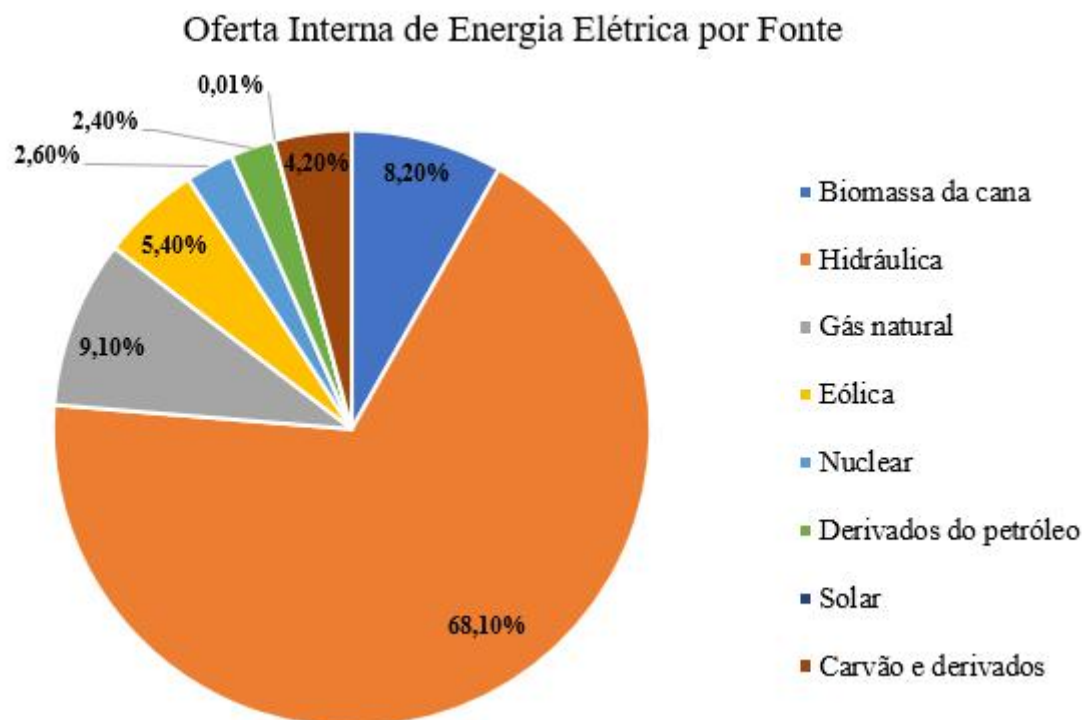


Figura 2.2: Oferta Interna de Energia Elétrica por Fonte no Brasil. Adaptado de [15].

O Brasil possui um complexo chamado de Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAB) com duas usinas nucleares, chamadas de Angra 1 e 2, que estão em funcionamento, e Angra 3 que está em construção. A Figura 2.3 mostra a disposição desse complexo [16]. Em 2016, a produção das usinas em operação foi de 15,9 bilhões de kWh, cerca de 2,6% da energia nacional. Desde 2013 Angra 2 opera com total capacidade e já gerou energia suficiente para abastecer o Rio de Janeiro por 9 anos [15, 16] .



Figura 2.3: Complexo Nuclear de Angra dos Reis, com Angra 1 à esquerda, Angra 2 ao centro e Angra 3 em construção à direita. Adaptado de [16].

Angra 1 começou a operar em 1985 e seu reator é do tipo água pressurizada (PWR). Essa usina foi comprada da empresa Westinghouse de forma fechada que não prevê transferência de tecnologia ou informação por parte do fornecedor, mas o Brasil foi capaz de fazer manutenções e troca dos geradores de vapor, aumentando a vida útil dessa usina por mais algumas décadas. Angra 1 tem 640 MW de potência, o que significa o abastecimento de uma cidade com 1 milhão de habitantes [16]. Angra 2 começou a operar em 2001 e diferentemente da primeira usina, esta foi comprada da empresa Alemã Siemens/KWU (atual Siemens/Areva), a partir de um acordo selado entre Brasil e Alemanha em 1975. Sua construção começou em 1981, mas devido a crises econômicas, Angra 2 demorou 20 anos para ser inaugurada. Sua potência é de 1350 MW, o que é capaz de abastecer uma cidade com 2 milhões de habitantes. Angra 2 impulsionou o Brasil ao desenvolvimento e ao incentivo à pesquisas e parcerias internacionais na área nuclear. Hoje o país domina todas as etapas de fabricação do combustível nuclear, fruto desse avanço tecnológico [16]. Angra 3 foi planejada em 1984, mas suas obras permaneceram paradas por 20 anos e hoje as obras, apesar de bem avançadas, encontram-se paradas desde 2015 e não há previsão de retorno das obras. Seu projeto é igual ao de Angra 2, mas sua potência é ainda maior e quando estiver em operação ela terá capacidade de gerar mais de 1405MW. Essa energia será suficiente para suprir metade da demanda energética do estado do Rio de Janeiro [16]. O Brasil possui cerca de 309 mil toneladas de U_3O_8 com ocorrência nos estados da Bahia, Ceará, Paraná e Minas Gerais e outros. Contudo, ainda é necessário estudar 2/3 do território nacional e é esperado que metade dessa área possua outras jazidas. Na região norte são estimados que existam 500 mil toneladas de óxido de urânio ainda não encontrado. Caso essas estimativas estejam corretas, o Brasil se tornará o terceiro maior país do mundo com reserva de U_3O_8 [17].

Dentro desse panorama, o Brasil vem firmando acordos de cooperação nuclear, com diferentes nações pelo mundo todo, que serão discutidos a seguir.

2.3 Acordos de cooperação nuclear

Diversos países vêm assumindo acordos internacionais para melhorar seus lucros, aumentar sua capacidade técnica, estratégica e sua garantia de suprimentos. Atualmente, o Brasil importa as ligas de zircônio, mas com o objetivo de desenvolvimento nacional, foi estabelecido um acordo entre a Indústrias Nucleares do Brasil (INB), o Instituto Militar de Engenharia (IME) e a COPPE/UFRJ, chamado de projeto ZirBrasil. O escopo desse acordo é desenvolver e fabricar as varetas combustíveis em escala industrial para um futuro consumo próprio [7]. Abaixo serão listados alguns acordos internacionais firmados com o Brasil:

Brasil e Alemanha: em 1975 foi assinado um acordo de cooperação junto à empresas alemãs liderada pela Kraftwerk Union (KWU) por um prazo de 15 anos, sendo renovado a cada 5 anos. A última renovação ocorreu no final de 2014. Nesse acordo, o Brasil se comprometeu a construir 8 reatores nucleares e a implementação de indústrias germano-brasileiras para fabricação de componentes e combustíveis dos reatores [4, 18].

Brasil e Argentina: em 2011, firmaram acordo de cooperação para o desenvolvimento de pesquisa que prevê a construção de dois reatores nucleares de pesquisa, cada um em seu país a partir de projetos comuns [4, 19].

Brasil e França: Em 2016 o presidente da Comissão Nacional de Energia Nuclear (Cnen) assinou um acordo de cooperação com o Centro Nacional da Pesquisa Científica para colaboração em pesquisas na área de fármacos e físico-nuclear pelos próximos quatro anos [20].

Através do grupo GDF Suez junto à Eletrobrás e Eletronuclear, esse acordo é focado no intercâmbio de informações e experiências em todo o campo nuclear [4].

Através da parceria entre a construtora Odebrecht S.A. e a empresa francesa DNCS, foi criada a ICN (Itaguaí Construções Navais S.A.) cuja finalidade é atender ao PROSUB (Programa de Desenvolvimento de Submarinos da Marinha do Brasil) que objetiva a fabricação do primeiro submarino movido a propulsão nuclear do Brasil [21]

Brasil e União Européia: possuem acordo de pesquisa na área de fusão nuclear que prevê realização de seminários, desenvolvimento de estudos e projetos, além do intercâmbio de informações científicas e técnicas e também, intercâmbio de cientistas e engenheiros [4].

Para entender melhor sobre a indústria nuclear, as próximas seções irão tratar sobre os aspectos e características técnicas dos processos e seus componentes.

2.4 Reatores nucleares

Um reator nuclear é uma câmara hermética, extremamente segura e blindada que garante o isolamento da radiação para o meio externo. No seu interior, a água é aquecida, graças a liberação de energia proveniente da fissão do material radioativo, e se transforma em vapor, o vapor gira um sistema de turbinas que gera energia elétrica [9]. Existem diversos tipos de reatores no mundo, a Figura 2.4 mostra a quantidade e o tipo de reatores nucleares que estão em operação e em construção no mundo. É possível observar que o modelo PWR é o mais usado e o que mais se encontra em construção no mundo, como mostram a coluna azul e laranja, respectivamente.

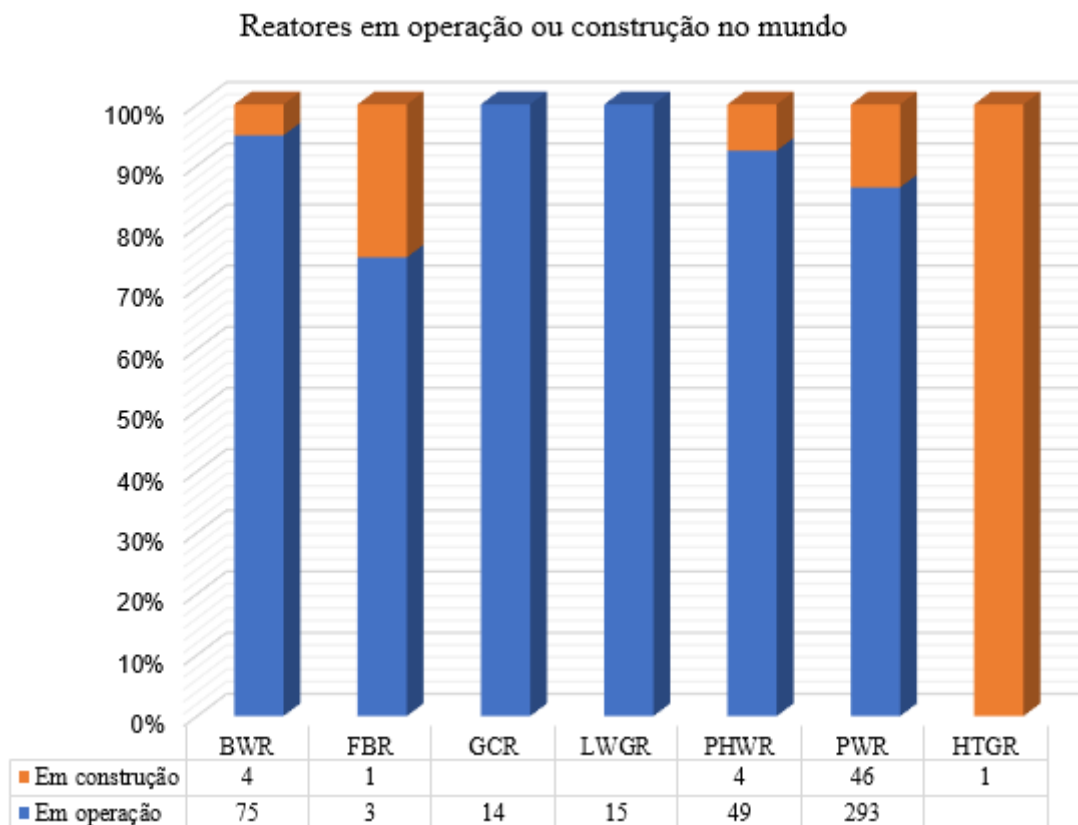


Figura 2.4: Quantidade de reatores no mundo por tipo em operação e em construção. Adaptado de [9].

Normalmente, a sigla que denomina cada reator é um acrônimo do tipo de funcionamento que o reator possui, sendo esse funcionamento característico da empresa e do país que o fabricou, como descrito na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Nomenclatura dos diferentes tipos de reatores. Adaptado de [9].

Sigla	Significado da sigla	Nome em português
BWR	Boiling Water Reactor	Reator a água fervente
GCR	Gas Cooled Reactor	Reator resfriado a gás
FBR	Fast Breeder Reactor	Reator de regeneração rápida
HTGR	High-Temperature Gas-Cooled Reactor	Reator de alta temperatura resfriado à gás
LWGR	Light Water-Cooled Graphite-Moderated Reactor	Reator refrigerado a água e moderado a grafite
PHWR	Pressurized Heavy Water Reactor	Reator resfriado a água pesada pressurizada
PWR	Pressurized Water Reactor	Reator a água pressurizada
RBMK	Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalnyy	Reator de canaletas de alta potência
VVER	Water-Water	Reator Energético a água
WWER	Energetic Reactor	

Assim, tendo em vista que o reator PWR é um dos mais usados na indústria nuclear e, principalmente, pelo fato de ser o tipo de reator usado nas usinas brasileiras, a seção a seguir irá dar mais detalhes sobre ele.

2.4.1 Reator nuclear a água pressurizada - PWR

O reator PWR foi criado inicialmente para utilização em submarinos nucleares, mas sua potencialidade e segurança aliada ao seu aprimoramento fizeram esse modelo se destacar [9]. Conforme ilustra a Figura 2.5, o funcionamento de um reator do tipo PWR começa com a fissão dos átomos de urânio dentro do núcleo do reator. Essa fissão é a responsável por aquecer a água de um sistema fechado (chamado de sistema primário). Em seguida, no gerador de vapor, o sistema primário troca calor com um sistema secundário, que também é um sistema fechado, aquecendo a água que se transforma em vapor. Esse vapor movimenta uma turbina que está acoplada ao eixo do gerador. Por fim, a água do sistema secundário passa pelo condensador, onde é resfriado pela água do mar (chamado de sistema de água de circulação) e retorna ao gerador de vapor. Assim a energia térmica fruto da fissão nuclear é transformada em energia elétrica que abastece a rede.

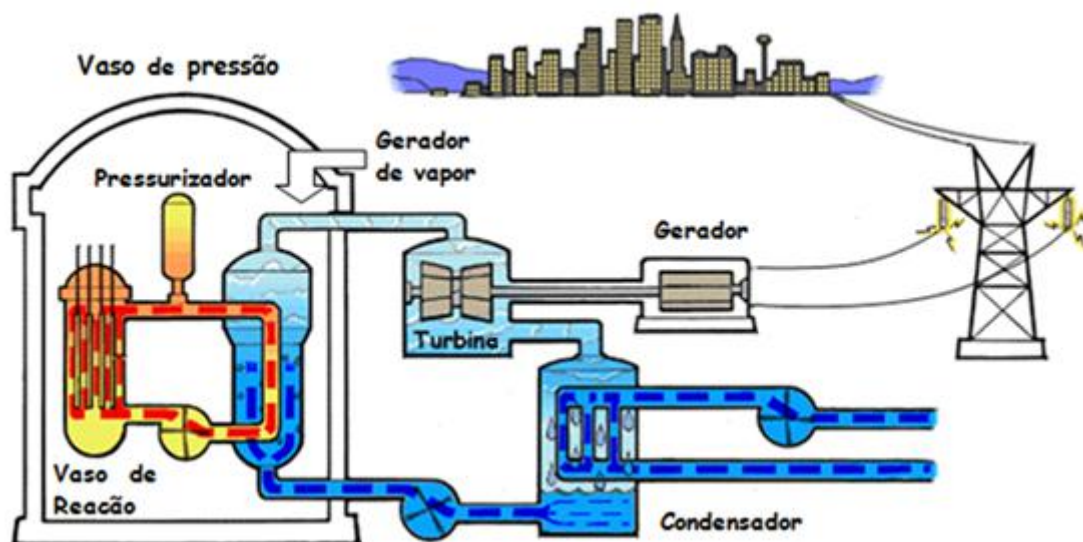


Figura 2.5: Ilustração do esquema de funcionamento de um reator do tipo PWR. Adaptado de [22].

Dentro do vaso de pressão, onde se encontram o gerador de vapor, o pressurizador e o vaso de reação, a condição de operação é em torno de $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ à uma pressão de 160 atm, permitindo que a água permaneça no estado líquido [22]. No interior do vaso de reação encontra-se o elemento combustível, que permanece submerso em uma solução aquosa de LiOH, utilizado para neutralizar o pH da água. É importante ressaltar que o sistema primário e secundário são fechados para eliminar qualquer possibilidade de contato com o meio externo, a fim de evitar contaminação radioativa.

O próximo tópico irá elucidar um pouco mais sobre os componentes presentes num reator nuclear.

2.5 Componentes de um reator

O funcionamento de um reator nuclear depende de uma série de componentes e a complexidade de cada reator varia de acordo com o seu projeto. Diversos componentes são comuns para a maior parte dos reatores, sendo assim, a seguir é apresentado uma breve descrição sobre os principais componentes [22]:

Elemento combustível: é um componente complexo que possui uma parte estrutural responsável por refrigerar e suportar os sistemas de controle e geração de energia no núcleo do reator.

Agente refrigerante: um fluido, normalmente água tratada, que circula através do núcleo do reator e é responsável por transferir calor de um circuito para outro

ou refrigerar os componentes do sistema.

Vaso de reação: trata-se de uma estrutura metálica contendo o núcleo do reator, um pressurizador e o sistema de arrefecimento.

Gerador de vapor: pode ser definido de forma simples como um trocador de calor. É um componente do sistema de arrefecimento, onde a água sobre altíssima pressão e temperatura do primeiro sistema de refrigeração, transfere calor para o sistema secundário. Dessa forma, é gerado o vapor de água que irá girar a turbina transformando energia térmica em energia mecânica.

Turbina: local onde a energia mecânica é gerada. Esse componente é acoplado ao gerador elétrico que transforma energia mecânica em energia elétrica e abastece as torres de transmissão.

Condensador: local onde a água do sistema secundário é resfriada (no caso de Angra 1 e 2 o fluido refrigerante do condensador é água do mar). É importante salientar que tanto a água do sistema primário quanto a água do sistema secundário estão em um sistema fechado, assim é possível evitar a contaminação radiológica do meio.

Torres de resfriamento: algumas usinas necessitam dissipar o calor excedente que não será convertido em energia. Toda a fumaça liberada nessas torres é vapor de água.

Vaso de pressão e contenção: é a estrutura que separa a parte interna do reator do meio externo. Normalmente é feito de concreto reforçado com aço. É extremamente importante manter sua integridade física intacta, caso contrário é possível ocorrer contaminação radiológica no meio externo.

Como, esse trabalho tem como foco a avaliação da liga de Zr para aplicação nas varetas combustíveis, onde o elemento combustível se encontra, a próxima seção irá detalhar um pouco mais sobre esse componente.

2.5.1 Elemento combustível

Existem diferentes arranjos e variações de montagem do elemento combustível, pois este é dependente do projeto de cada usina. Como é possível ver na Figura 2.6 um elemento combustível é composto por diversos componentes [23, 24].

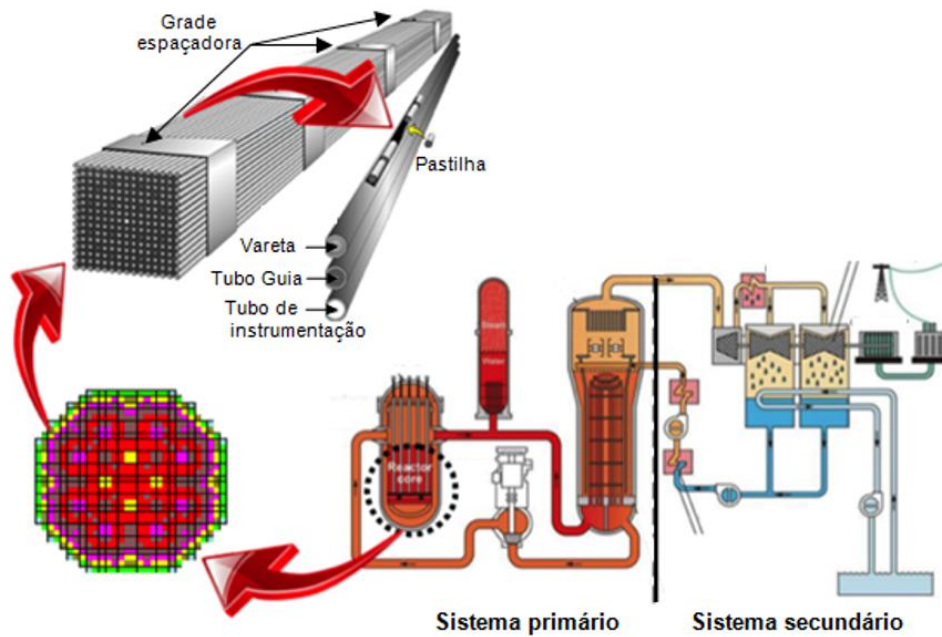


Figura 2.6: Ilustração do elemento combustível e seu posicionamento em um reator PWR. Adaptado de [23]

A seguir, uma breve descrição de cada um dos componentes de um elemento combustível [23, 24].

Bocal superior e inferior: são de extrema importância estrutural para o sistema, conectam o elemento combustível com o reator, além disso, servem como orientação para os canais de refrigeração entre as varetas combustíveis. Um dos materiais mais usado na sua fabricação é o aço inoxidável duplex.

Grades espaçadoras: além de desempenhar um papel estrutural, impedindo que uma vareta se choque com outra e as mantém fixas nas suas posições desejadas, elas são responsáveis por garantir a boa e correta circulação do fluido refrigerador entre as varetas. Normalmente, as grades espaçadoras são posicionadas um metro uma das outras. Para a fabricação desse componente podem ser usadas ligas de níquel (chamada de Inconel) ou ligas de zircônio.

Barras de controle ou moderador: componente responsável por suspender ou controlar a velocidade da reação do núcleo. São fabricados com material que absorvem nêutrons, tais como o cádmio, háfnio ou boro. O posicionamento dessas barras depende do projeto de cada reator.

Tubos guias: dependendo do projeto, eles são soldados ou encaixados às grades espaçadoras e conectados no bocal superior e inferior, através de roscas especiais. Sua finalidade é orientar as barras de controle e as desacelerarem hidraulicamente durante o posicionamento do núcleo. Este componente também é feito de ligas de zircônio.

Combustível: o principal combustível usado é o Urânio na forma de pastilhas de dióxido de urânio enriquecidas (U-235 entre 2% e 5%). Elas são usinadas de forma que o topo de uma se encaixe na base da outra, evitando qualquer choque entre elas.

Segundo a Indústrias Nucleares do Brasil [23], o elemento combustível usado em Angra 1 e 2 é montado em Resende, na Fábrica de Combustível Nuclear (FCN). A Tabela 2.2 apresenta as características dos elementos combustíveis usados nas duas usinas brasileiras em funcionamento.

Tabela 2.2: Elemento combustível de Angra 1 e 2 [17]

Elemento combustível	Angra 1	Angra 2
Quantidade	121	193
Nº de Varetas	235	236
Total de varetas	28.435	45.548
Nº de pastilhas por vareta	369	384
Total de pastilhas	10.5 milhões	17.5 milhões
Comprimento	4 m	5 m
Peso de urânio	411 kg	543 kg
Peso total	600 kg	840 kg

Uma vez carregado, o combustível se mantém no núcleo durante vários anos, dependendo do ciclo operacional. Ao fim de cada período, sendo o mesmo variável entre 12 e 18 meses, é feito o reabastecimento do combustível. Durante esse procedimento, geralmente um terço ou um quarto do núcleo é removido para armazenamento, enquanto o restante é rearranjado para um local no núcleo mais adequado [22].

Vareta combustível: tubo onde as pastilhas de material físsil são depositadas e suas extremidades são hermeticamente vedadas. As ligas metálicas usadas para a fabricação desse componente são, normalmente, as ligas de zircônio. O desenvolvimento nacional dessas ligas é um desafio para a comunidade científica brasileira e é o escopo desse trabalho e, portanto, será abordado de forma mais aprofundada na próxima seção.

2.6 Zircônio e suas ligas

O elemento químico zircônio (Zr) possui peso atômico 91,22 u, número atômico 40, está presente no grupo IVA da tabela periódica e sua temperatura de fusão é

de 1852°C. Seus parâmetros de rede são $a=0,323$ nm e $c=0,515$ nm, o que gera uma relação $c/a=1,594$ [5]. A Figura 2.7 apresenta as variações da estrutura do zircônio em função da temperatura e da pressão. Desse gráfico é importante observar que em 870°C e pressão inferior a 6 GPa ocorre uma transformação alotrópica da fase hexagonal compacta, chamada de fase α , para a fase β que é cúbica de face centrada [5]. Essa transformação garante as ligas de zircônio maior capacidade de processamento mecânico na fase β . À temperatura ambiente e pressão de 1 atm o zircônio é hc, o que confere uma forte anisotropia as suas ligas, ou seja, suas propriedades mecânicas tornam-se dependentes da direção de sollicitação [5]. A adição de elementos de liga pode levar a coexistência das duas fases ou pode induzir a maior estabilidade de uma delas.

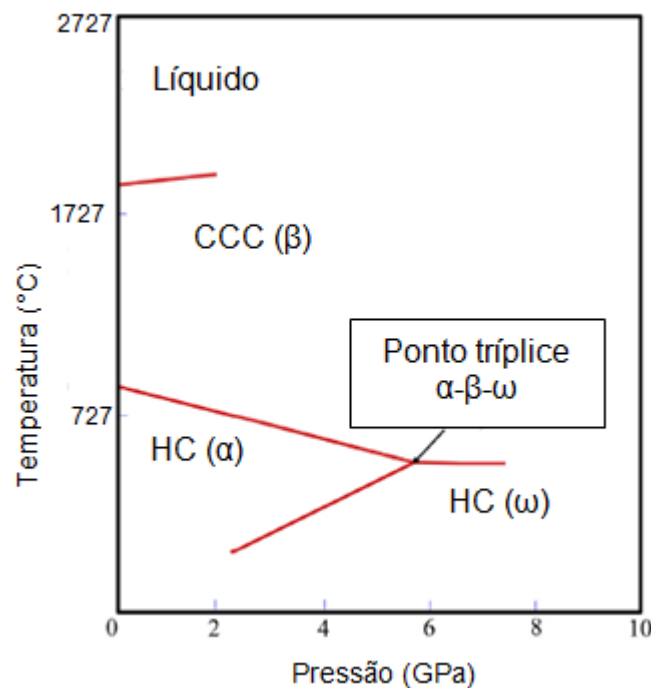


Figura 2.7: Diagrama de pressão por temperatura do zircônio. Adaptado de [5].

As ligas de zircônio são muito usadas na indústria nuclear devido à sua baixa capacidade de absorção de nêutrons combinada com a sua elevada resistência à corrosão. Essas ligas também são resistentes às soluções ácidas e alcalinas, por isso elas podem ser usadas para fabricação de diversos componentes, como válvulas de bombas, trocadores de calor, filtros, vareta combustível, tubo guia, entre outros [25].

O zircônio, como elemento químico, é altamente reativo na presença de oxigênio, a taxa de reação desses elementos depende da temperatura, tamanho de grão, presença de impurezas e da natureza da superfície [5]. Essa característica deve ser considerada no processo de fusão desse tipo de liga, atentando, por exemplo, ao controle da atmosfera do forno que será usado durante a fabricação dos lingotes. O

ambiente no interior dos reatores é altamente propenso à oxidação, uma vez que as temperaturas podem chegar a 320°C e há presença de vapor de água, por isso é de extrema importância a adição de elementos de liga ao zircônio puro.

Uma das principais causas de falha das ligas de zircônio é devido à presença de hidrogênio, porque ela pode formar uma fase frágil chamada de hidreto. Isso ocorre devido à baixa solubilidade do hidrogênio no zircônio nas condições de operação do reator. Com isso, é fundamental que qualquer desenvolvimento de ligas de zircônio - para fabricação de componentes que serão utilizados dentro do reator - seja feito considerando a interação do oxigênio e do hidrogênio com o material e com a sua microestrutura [26].

Dessa forma, para contornar uma série de efeitos deletérios causados pelo meio que estão expostas, novas ligas de zircônio estão sendo exaustivamente estudadas e desenvolvidas [6, 27]. Suas características e desenvolvimentos serão explanados na próxima seção.

2.7 Ligas especiais de zircônio para aplicação nuclear

Inicialmente acreditava-se que as ligas de zircônio não eram adequadas para aplicação nuclear devido à sua alta absorção de nêutrons. Entretanto, pesquisadores do laboratório Nacional de Oak Ridge descobriram que esse fenômeno ocorria devido à elevada porcentagem de háfnio presente nessas ligas [28]. Com o desenvolvimento de técnicas sofisticadas que permitiram separar o zircônio do háfnio, as *Zircalloys* se mostraram muito eficientes para a aplicação no interior dos reatores. Nos anos 50, pela primeira vez, foi usado esse tipo de liga para aplicação nos reatores resfriados a água dos submarinos Nautilus do programa de Propulsão Naval Nuclear [29]. Como não havia estudos sobre essa classe de materiais, supuseram que o componente deveria ser fabricado com zircônio puro. Todavia, em altas temperaturas ocorreram problemas de resistência à corrosão, causada pela presença de nitrogênio residual. Posteriormente, verificaram que as impurezas como: titânio, ferro, cromo e níquel ajudavam a melhorar essa propriedade [28]. Com isso, diversas ligas, com adição de diferentes elementos de liga, foram desenvolvidas para utilização no interior dos reatores, visando diferentes resistências às condições do meio. Algumas dessas ligas são:

Zircaloy: Em 1981, foi desenvolvida a primeira liga de zircônio chamada de Zircaloy-1 que possui 2,5% de Sn, porque na época acreditava-se que o estanho era o melhor elemento de liga para combater os efeitos do nitrogênio residual. Entre-

tanto, os ensaios de longa duração mostraram que essa alta quantidade de Sn não melhorava a resistência à corrosão. Então foram adicionados Fe, Ni e Cr na segunda geração das *Zircalloys*, chamada de Zircaloy-2. Essa nova liga apresentou uma melhor resistência à corrosão sem afetar as propriedades mecânicas [30]. Com a continuidade dos estudos dessas ligas foi descoberta a interação deletéria do hidrogênio na Zircaloy-2 devido à formação da fase laves (Zr_2Ni) que absorve elevada quantidade de hidrogênio. Logo foi observado que o níquel aumentava drasticamente a absorção de hidrogênio da liga. Com isso, a Zircaloy-3 foi criada sem adição desse elemento. Todavia, essa liga foi abandonada rapidamente, pois as propriedades mecânicas caíram desastrosamente. A Zircaloy-4 foi desenvolvida com o objetivo de diminuir a absorção de hidrogênio retirando o Ni e o substituindo por Fe, para que as propriedades mecânicas permanecessem inalteradas. Assim foi possível obter um bom balanço entre resistência à corrosão, fragilização por hidrogênio e manutenção das propriedades mecânicas do produto final para aplicação em reatores do tipo PWR. A vantagem das *Zircalloys* foi a otimização da rota de processamento, utilizando a extrusão a quente e a laminação por passo peregrino com recozimentos intermediários. Essa rota possibilitou a homogeneidade microestrutural, o desenvolvimento de uma textura cristalográfica mais controlada, que permite a formação de hidretos circunferenciais, o que levou ao aumento da vida útil e da segurança dos componentes em serviço [26, 28, 31].

Valloy e Valloy S: Estas ligas são do tipo Zr-Cr-Fe desenvolvidas para a obtenção de boa resistência à corrosão em alta temperatura e atmosfera de vapor de água. Entretanto, foi observada a precipitação de ZrCr_2 que levou a problemas quanto a resistência à corrosão[32].

Ligas Ozhenite: Estas ligas possuem adição de estanho, ferro, níquel e nióbio com teor total de elemento de liga em torno de 0,5 a 1,5%. Estas ligas foram desenvolvidas na antiga União Soviética para uso reatores à água pressurizada e vapor de água. Suas propriedades gerais de corrosão e resistência são semelhantes às *Zircalloys*[32].

Ligas ATR: Esta liga é do tipo $\text{Zr}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Mo}$ foi desenvolvida no Reino Unido, para uso em reatores refrigerados com dióxido de carbono e tem resistência superior nesse ambiente em comparação com *Zircalloys*. A liga pode ser endurecida por envelhecimento e em tal condição possui melhor resistência quando comparada com as *Zircalloys*[32].

ZrAl: Esta liga contém aproximadamente 8% em peso de alumínio e possui precipitação de um intermetálico ordenado, do tipo Zr_3Al . Uma das principais vantagens desse tipo de liga foi a redução na taxa de fluência de irradiação. Entretanto, a estrutura intermetálica não mostrou-se completamente ordenada o que afetou a ductilidade do material após a irradiação[32].

Embora muitas ligas à base de Zr tenham sido estudadas para potencial uso em reatores nucleares, como os exemplos supracitados, apenas algumas delas são de importância comercial. Além disso, a área de energia nuclear impõe constantes desafios que exigem materiais mais resistentes e seguros. Por isso, muitos pesquisadores vêm desenvolvendo novas composições de ligas ou explorando novos processos para melhoria do desempenho dessas ligas. A Tabela 2.3, relaciona a composição química das ligas mais promissoras e comerciais que estão em uso atualmente [6]. Em seguida essas ligas serão brevemente descritas.

Tabela 2.3: Composição química das ligas de zircônio, comerciais e em desenvolvimento, para aplicação em vareta combustível de reatores nucleares. Adaptado de [6].

Ligas	Elementos (% massa)							
	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O	Cu	V
Zircaloy-1	-	2,5	-	-	-	-	-	-
Zircaloy-2	-	1,5	0,12	0,1	0,05	0,12	-	-
Zircaloy-4	-	1,5	0,2	0,1	-	0,09 - 0,13	-	-
E110	0,95 - 1,05	-	-	-	-	$\leq 0,10$	-	-
E125	2,20 - 2,60	-	-	-	-	2,20 - 2,60	-	-
E635	0,95 - 1,05	1,10 - 1,30	0,3 - 0,4	-	-	0,05 - 0,12	-	-
E110 opt.	0,90 - 1,10	-	0,025 - 0,07	-	-	0,06 - 0,099	-	-
E110M	0,90 - 1,10	-	0,07 - 0,15	-	-	0,10 - 0,15	-	-
E635M	0,70 - 0,90	0,70 - 0,90	0,30 - 0,40	-	-	0,04 - 0,10	-	-
E125 opt.	2,4 - 2,7	-	0,025 - 0,05	-	-	0,06 - 0,1	-	-
Zr-1Nb	1	-	-	-	-	-	-	-
Zr-2,5Nb	2,5	-	-	-	-	-	-	-
Zirlo	1	1	0,1	-	-	0,09 - 0,15	-	-
OPT Zirlo	1,02	0,60 - 0,80	0,11	-	-	1,04	-	-
M5	1	-	0,03 - 0,05	0,015	-	0,09 - 0,15	-	-
MDA	0,5	0,80	0,2	0,10	-	0,12	-	-
M-MDA	0,5	0,5	0,4	0,3	-	-	-	-
NDA	0,1	1	0,3	0,2	0,01	0,12	-	-
HiFi	0,08	1,5	0,4	0,1	-	-	-	-
AXIOM								
X1	0,7 - 1	0,3	0,05	-	-	-	0,12	0,2
X2	1	-	0,06	-	-	-	-	-
X4	1	-	0,06	0,25	-	-	0,08	-
X5	0,7	0,3	0,35	0,25	0,05	-	-	-
X5A	0,3	0,5	0,35	0,25	-	0,15	-	-
Ligas-J								
J1	1,8	-	-	-	-	-	-	-
J2	1,6	-	-	0,1	-	-	-	-
J3	2,5	-	-	-	-	-	-	-
Hanas								
Hana-3	1,5	0,4	0,1	-	-	-	0,1	-
Hana-4	1,5	0,4	0,2	0,1	-	-	0,12	0,2
Hana-5	0,4	0,8	0,35	0,15	-	-	0,1	-
Hana-6	1,1	-	-	-	-	-	0,05	-

Ligas E110, E125 e E635: Estas ligas foram desenvolvidas pelos russos, para aplicação nos reatores VVER (*Vodo-Vodyanoi Energetichesky Reactor*), também denominado WWER e RBMK (*Reaktory Bolshoy Moshchnosti Kanalniy*), que apostaram na adição de Nb em detrimento do Sn. Foi observado que tanto a E110 (Zr-Nb-O) quanto a E635 (Zr-Sn-Nb-Fe-O) possuem alta resistência mecânica, boa resistência à fluência e ao crescimento de grão sobre radiação. A E110 possui melhor resistência à corrosão em ambiente com água pressurizada e alta temperatura, mas corroí intensamente em meio aquoso com presença de Li, enquanto que o E635 proporcionou boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão em reatores de água fervente e menor resistência à corrosão do que a liga E110 em reatores à água sob pressão. Com o avanço do estudo dessas ligas, foram desenvolvidas as E110opt e E110M e a E125opt que foram uma otimização da faixa de adição de Fe e O, aumentando a tenacidade das ligas. Já a evolução da liga E635, chamada de E635M, foi projetada com menores teores de Sn e Nb e a relação Fe / Nb foi otimizada com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão, sem afetar a resistência mecânica e a resistência à fluência. Apesar das melhorias obtidas com as otimizações cada uma das ligas ainda apresentam respostas dependentes do meio [6, 33].

ZIRLO: Essa classe de ligas possui esse nome devido à baixa adição de oxigênio ela foi desenvolvida baseada na composição da liga E635 com o objetivo de ser aplicada nos reatores do tipo PWR. Quando comparada à Zircaloy-4, esta liga apresenta maior resistência à fluência e menor taxa de corrosão no interior do reator. Se comparada com as demais ligas a base de ZrNb, a ZIRLO possui melhor resistência à corrosão, fluência e melhor taxa de queima do combustível. Por isso, tem sido usado em quase todas as plantas projetadas pela Westinghouse nos Estados Unidos e em vários países europeus, desde o final dos anos 90 [34]. A Westinghouse tem desenvolvido diversas ligas, mais recentemente, a mesma empresa lançou uma nova versão a ZIRLO, a OPT Zirlo (optimized Zirlo) que possui uma menor quantidade de estanho (0,6-0,8%) em comparação com a liga original e microestrutura parcialmente recristalizada. A resistência à corrosão dessa liga é maior mas, para garantir a boa resistência à fluência, foram necessárias mudanças na sua fabricação, como redução da área final do tubo e temperatura final de tratamento térmico que compensaram a diminuição da resistência à fluência devido ao menor teor de estanho [35].

Ligas AXIOM™: A Westinghouse também está estudando e desenvolvendo as ligas AXIOM™ (X1, X2, X4, X5 e X5A) que tem como base Zr-Sn-Nb-Fe, para obter um melhor desempenho em ambientes severos [36]. Baseando-se na Zirlo, foi retirado o Ni e adicionado Cr e O à X5 para a criação da última geração dessas ligas, a X5A que é do tipo $Zr_{0,5}Sn_{0,3}Nb_{0,35}Fe_{0,25}Cr_{0,15}O$. Desde de 2002, existem publicações do seu excelente desempenho sob irradiação. Comparando-a com a Zirlo, sua resistência a corrosão é melhor, devido a adição do Cr.[37].

Liga M5: Assim como a Westinghouse, a AREVA começou a desenvolver ligas a base de Zr para aplicação nos componentes de suas usinas nucleares. A composição química da M5 foi baseada na liga russa E110 e trata-se de uma liga de Zr-Nb sem adição de Sn com teor de O, Fe e S controlado. Sua singularidade provém da refinada e homogênea dispersão de precipitados de Nb- β em sua matriz que possui microestrutura totalmente recristalizada. Essas características resultam em um material com boa resistência à fluência. Aliado à esses fatores está o tratamento térmico otimizado que propiciou à M5 uma resistência à corrosão muito alta e propriedades mecânicas superiores, mesmo em condições de alta queima e de alta dose de irradiação, se comparada a todas as demais ligas de Zr-Nb desenvolvidas até hoje. A literatura aponta que a M5 tem sido considerada uma escolha melhor do que a Zircaloy-4, graças às suas consideráveis melhorias na resistência à corrosão, resistência à fluência e baixa captação de hidrogênio. Logo, a M5 foi amplamente concedida pelas autoridades de segurança dos EUA, Reino Unido e China e até o final de 2011, mais de 4,5 milhões de revestimentos M5 foram utilizados em 94 usinas do tipo PWR [6, 38–40].

Outras ligas a base de Zr: No Japão a *Mitsubishi Heavy Industries* e a NFI (*Nuclear Fuel Industry*) desenvolveram as ligas MDA (*Mitsubishi Developed Alloy*) e NDA (*New Developed Alloy*), respectivamente. A liga MDA foi baseada na composição química da Zircaloy-4, apenas reduzindo o teor de Sn para melhorar a resistência à corrosão, bem como adicionando Nb para compensar a diminuição da resistência mecânica e reduzir os captadores de hidrogênio, mas com o avanço dos estudos verificou-se que a realização de alívio de tensão e recristalização dessa liga, além da redução do teor de Sn, levam a um melhoramento considerável da resistência à corrosão e das propriedades mecânicas. Essas alterações deram origem à MDA melhorada (M-MDA). Já a liga NDA é do tipo Zr-Sn-Nb com adição de Fe, Cr e O, que também foi otimizada conforme os avanços no seu desenvolvimento [36, 41]. O Instituto de Pesquisa de Energia Atômica da Coreia (KAERI) também começou a desenvolver a segunda geração da liga Zr, HANA (*High-performance Alloy for Nuclear Application*), em meados dos anos 90. Após um desenvolvimento bem-sucedido da liga HANA, a KAERI vem realizando testes de verificação das diversas HANAs (HANA-3, 4, 5 e 6) em um reator de pesquisa e em uma das usinas nucleares da Coreia. O diferencial dessas ligas é a adição de Cu na liga de Zr com alto teor de Nb, onde verificou-se que a adição de Cu é benéfica para a fina distribuição de Nb- β , que aumentou a resistência à corrosão dessa classe de material [41, 42]. As ligas J (chamadas de J1, J2, J3) foram desenvolvidas para condições de alta absorção de hidrogênio em alta combustão que afeta fortemente a fragilização do revestimento de combustível BWR. Mais recentemente, uma nova liga denominada HiFi (alta resistência à corrosão e alta liga de Fe-Zr), que é uma evolução da Zircaloy-2 (com

maior teor de Fe aumentada até 0,4% em peso) está sendo desenvolvida pela NFI. A HiFi mostrou uma menor absorção de hidrogênio, possui uma lenta captação de hidrogênio e boa resistência a corrosão, isso foi atribuído à maior adição de Fe que diminuiu o gradiente de potencial elétrico sobre o filme de óxido, retardando assim a difusão do próton no filme de óxido [43].

Ligas Brasileiras: O Brasil ainda importa as varetas combustíveis. Atualmente, Angra 1 utiliza a Zircaloy-4 e há projetos das usinas começarem a usar a Zr-1Sn-1Nb-0,1Fe ou a Zr-1Nb-0,15O, mas ainda não há previsão de quando ocorrerá essa mudança. Apesar das ligas ainda serem importadas, já existem desenvolvimentos de ligas nacionais, chamadas pelos pesquisadores de Zir-Brasil-1 e Zir-Brasil-2. No ano de 2018 a primeira patente proveniente dos estudos realizados na COPPE foi concedida para uma liga a base de Zr-Nb que mostrou-se promissora comprando-a com as ligas comerciais supracitadas.

As propriedades das ligas estão relacionadas diretamente com os seus elementos de liga. Dessa forma, a seguir, mais informações serão expostas para um melhor entendimento dessa relação.

2.7.1 Efeito da adição de elementos de liga

Assim como qualquer metal, o zircônio puro não possui boas propriedades mecânicas. Por isso, é necessário a adição de alguns elementos de liga que devem preservar a microestrutura desejada para elevadas temperaturas e longos tempos, bem como é fundamental que eles não absorvam radiação [27]. Para selecionar esses elementos, é necessário considerar a solubilidade relativa deles na matriz de Zr, tanto na fase hc como na fase ccc, para garantir que não haja formação de fase deletéria ou precipitações indesejadas, que influenciem negativamente as propriedades da peça final. Os elementos α -estabilizadores elevam a temperatura de transição alotrópica levando a maior estabilidade da fase hc. Já os β -estabilizadores, reduzem essa temperatura de transição e estabilizam a fase ccc [44], conforme indicado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Principais elementos químicos usados como elemento de liga para as ligas de zircônio e suas respectivas funções estabilizadoras. Adaptado de [27, 44]

Estabilizador	Elementos químicos									
Fase hc (α)	Al	Sn	Be	Pb	C	N	Sb	O		
Fase ccc (β)	Fe	Cr	Ni	Nb	Mo	Cu	Ta	Th	U	Mg
	Ti	Mn	V	Ag	H					

Além disso, segundo Hume-Rothery [1], para que haja boa solubilidade entre os metais é necessário que a diferença entre seus raios atômicos seja menor do que 15%, o tipo de estrutura cristalina deve ser o mesmo, as valências dos dois elementos precisam ser semelhantes e as eletronegatividades devem ser as mais próximas possível, porque quanto maior for essa diferença, maior será a tendência à formação de compostos entre eles e consequentemente menor será a solubilidade.

Nesse cenário, já é possível excluir o W, Hf, Co e Cd devido aos seus impactos consideráveis na presença de radiação, já o nitrogênio deve ter seu teor máximo em 0,07% em peso, pois este elemento é altamente nocivo às propriedades de resistência à corrosão [44]. É importante ressaltar que a maioria das ligas de zircônio são compostas pela adição de mais de um tipo de elemento de liga. Isso ocorre, porque a interação de multi-elementos com a matriz tem se mostrado mais eficiente ao longo de anos de desenvolvimento da área, conforme exposto no capítulo anterior. A seguir será abordada a característica individual dos elementos mais utilizados comercialmente e na sequência serão apresentados, mais profundamente, os elementos que serão alvo deste trabalho.

Estanho: inicialmente, mostrou-se um excelente estabilizador do nitrogênio livre, o que aumentaria a resistência à corrosão das primeiras ligas. Mas, ensaios de corrosão de longa duração mostraram que altas porcentagens de Sn eram deletérias ao material [6]. Por isso, atualmente ele ainda é usado, mas com teores menores, que garantem a manutenção da resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, principalmente à fluência [27]. Também, foi observado na literatura [45, 46] que o aumento da quantidade de Sn leva ao aumento da solubilidade terminal do hidrogênio. Esse fenômeno é justificado pelo fato do Sn ser capaz de se solubilizar na matriz mudando suas propriedades termomecânicas. Isso ocorre, porque, até certa temperatura, o aumento desse soluto leva ao aumento da entropia da mistura e, consequentemente, a energia livre diminui.

Cromo: confere aumento da resistência à fluência e melhora as propriedades de tração das ligas à base de Zr. Esse elemento de liga possui baixa solubilidade na

matriz, isso faz com que a taxa de crescimento dos seus precipitados seja muito baixa e a precipitação só ocorre depois da têmpera na fase beta ou durante os tratamentos térmicos de recozimento intermediário realizados entre as etapas de laminação à frio por passo peregrino. A formação dos compostos intermetálicos do tipo $ZrCr_2$ devem ser controlados devido à sua averse por hidrogênio. O aumento da solubilidade do hidrogênio na matriz pode levar a uma fragilização prematura do material [46].

Ferro: confere aumento da resistência à corrosão em altas temperaturas nas ligas de zircônio e também pode influenciar positivamente a interação do material com o hidrogênio [44, 47, 48]. A interação do hidrogênio com o material está relacionada com a cinética de corrosão e com os compostos intermetálicos. Da seguinte forma, a adição de ferro, diminui o gradiente de potencial elétrico da película de óxido de zircônio, o que controla a difusão de H^+ através dessa película. Entretanto, a adição desse elemento deve ser controlada, pois sua baixa solubilidade na matriz leva à formação de compostos intermetálicos (Zr_2Fe) que atuam como aprisionador de H [48]. Esses aprisionadores aumentam a absorção de hidrogênio na liga, podendo levar à fragilização da peça.

Molibdênio: é adicionado nas ligas de zircônio quando se deseja ter um controle do tamanho de grão, da textura cristalográfica e das propriedades mecânicas. Sua principal característica é a de refino generalizado da microestrutura do material, que ocorre devido a segregação do Mo nos contornos de grão da fase ccc, o que irá restringir o crescimento desse grão [49, 50]. Todavia, deve se atentar ao fato de que na liga Zr-1Nb, a adição de Mo retarda a recuperação, a recristalização da microestrutura trabalhada à frio e o coalescimento dos grãos, contrariando a tendência de uma microestrutura totalmente recristalizada presente nas ligas mais promissoras da atualidade [25, 50].

Silício: é usado para aumentar a resistência mecânica do material devido ao mecanismo de endurecimento por precipitação [51]. Além disso, também foi relatado que a adição de Si entre 0,5% e 1,5% aumenta a resistência à fluência pela formação da fase eutética que retarda o movimento de escorregamento nos contornos dos grãos [52]. Todavia, esse elemento deve ser fortemente ponderado, pois ao passar de um valor ótimo (cerca de 0,01%) o Si irá influenciar negativamente na resistência à corrosão [51, 53].

Cobre: aumenta a resistência mecânica das ligas de Zr, através da formação de precipitados. A literatura [54, 55] mostra, que o aumento da fração de área dos precipitados de cobre leva à maior resistência à tração. Contudo, sua adição em detrimento de Sn deve ser controlada, para não influenciar negativamente a propriedade mecânica e a resistência à corrosão da liga.

Alumínio: é um promissor elemento de liga devido à sua baixa absorção de nêutrons e sua alta solubilidade na matriz hc. Banerjee [44], aponta a adição com

Al e do Sn como complementares para manutenção da resistência à corrosão das ligas de Zr. Todavia, sua adição deve ser controlada, segundo Ribeiro [7], a liga Zr-Nb-Al absorve uma quantidade considerável de H o que leva ao colapso do material.

Ítrio: aumenta a resistência à fragilização por hidrogênio, sem alterar a resistência à corrosão das ligas à base de Zr-1Nb. O estudo realizado por Chen [56], sugere que 0,2% em peso de ítrio diminui a absorção de hidrogênio na liga devido a morfologia e localização da precipitação dos hidretos. Todavia, os estudos presentes na literatura sobre esse elemento ainda estão em desenvolvimento.

Oxigênio: aumenta a resistência mecânica sem afetar a resistência à corrosão. Segundo Kelly [57], os átomos de oxigênio interagem com as discordâncias levando ao endurecimento por deformação, dependendo da taxa de deformação aplicada e para a faixa de temperatura de operação dos reatores nucleares. Todavia, sua adição deve ser cautelosa, pois a irradiação de nêutrons influencia o oxigênio intersticial diminuindo a ductilidade da liga, para uma mesma adição [57].

Nióbio: trata-se de um elemento de transição externa, assim como o zircônio. Seu raio atômico é de 146 pm, ponto de fusão 2468°C e no estado sólido apresenta uma estrutura cristalográfica ccc [5]. Este elemento fará parte da composição proposta nesse estudo.

O Brasil é historicamente o primeiro produtor mundial de nióbio e o país mais rico nesse elemento. Cerca de 842,46 milhões de toneladas ou 98% das reservas desse elemento estão em solo brasileiro, destes, 75% encontram-se em Minas Gerais, 21% na Amazônia e 3% em Goiás. Atualmente, o país é responsável por mais de 90% de todo o volume comercializado no mundo, seguido por Canadá e Austrália [58].

A adição de nióbio é desejada para que haja precipitação de Nb- β , a Figura 2.8 ilustra uma típica precipitação de Nb- β na matriz da liga Zr-1Nb, após recozimento de 580°C por 3 horas. Esse precipitado influencia diretamente a oxidação da liga, através da estabilização da camada de óxido ZrO₂ e Nb₂O₅. Além de, aumentar a solubilidade de hidrogênio em solução sólida [5].

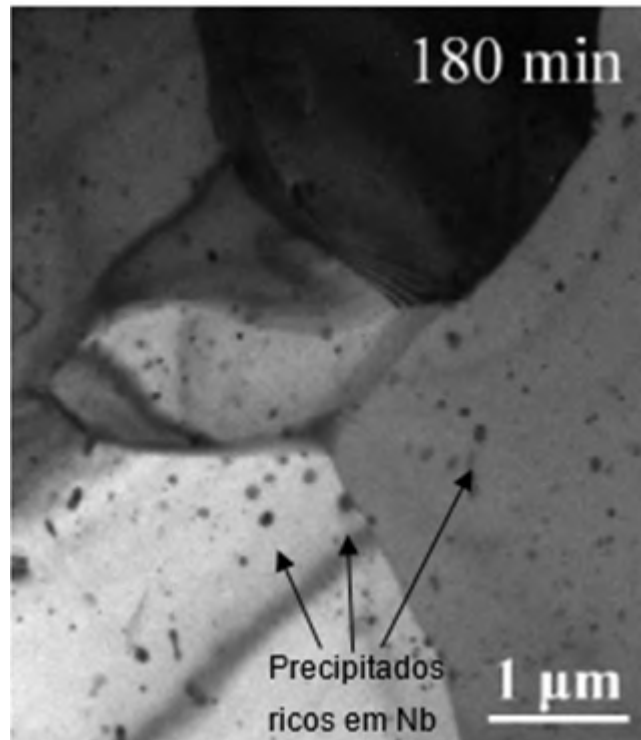


Figura 2.8: Precipitados de Nb típicos da liga Zr-1Nb após tratamento térmico. Adaptado de [59].

Quanto à corrosão, tanto o zircônio como suas ligas são altamente reativos ao oxigênio, até mesmo com o O_2 presente no ar. A importância da adição de Nb ocorre, pois esse elemento estabiliza o óxido monocíclico de zircônio (fase- α ZrO_{2-x}), evitando uma variação de volume da camada de óxido, que se mantém íntegra garantindo uma boa resistência à corrosão e retardar o início da absorção de hidrogênio pelo material [60].

Quando há adição de elementos de liga, em detrimento de Nb, que formam compostos intermetálicos (como Fe e Sn), a eficiência do Nb como β -estabilizador e controlador da corrosão pode diminuir, porque esses compostos aumentam a difusão de hidrogênio, já que há menos Nb na liga. Além disso, essas partículas da fase rica em Nb servem como sítios aprisionadores de hidrogênio que são locais preferenciais para formação de hidretos [61]. Segundo Bell e colaboradores [62], a liga Zr-Nb aprisiona H e possui baixa taxa de oxidação. Em termos de manutenção ou aumento da resistência a corrosão, o Nb apresenta-se como um excelente elemento de liga.

Pelo diagrama de fase Zr-Nb apresentado na Figura 2.9 é possível observar que as fases Zr- β e Zr- α estão em equilíbrio e sofrem uma transformação alotrópica. Existem regiões com precipitado de Nb e uma pequena região de coexistência entre as fases. Segundo Banerjee e Mukhopadhyay [5], ainda é possível formar uma fase ω e uma martensita (α') metaestáveis em condições diferentes das condições do presente estudo.

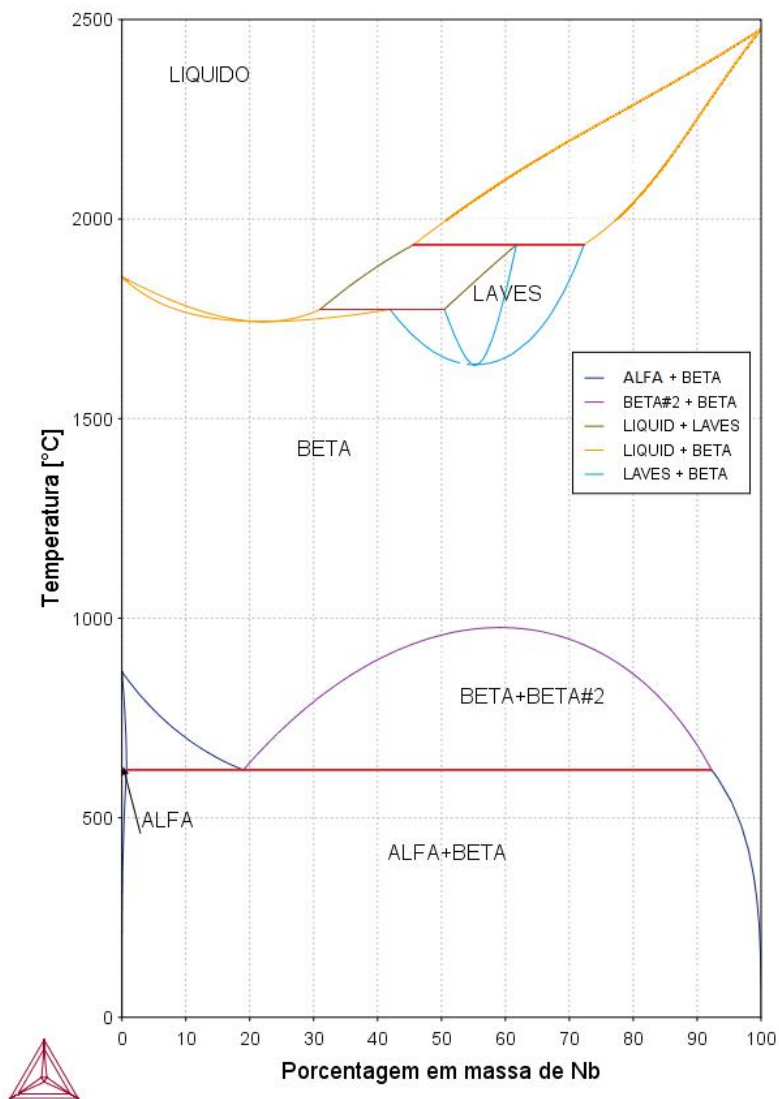


Figura 2.9: Diagrama de fase Zr-Nb. Simulação no Thermo-Calc[®]- base TTZR1.

À temperatura ambiente, a solubilidade do nióbio na fase α é baixa, alcançando no máximo 0,6%_m em aproximadamente 620°C. Em seguida, há uma região de microestrutura bifásica ($\alpha+\beta$). Entretanto, ao aumentar a temperatura, o Nb se solubiliza totalmente na fase- β formando uma solução sólida [5]. A Figura 2.10 apresenta exemplos de microestruturas bifásicas reveladas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de ligas de Zr-2,5Nb após extrusão à quente.

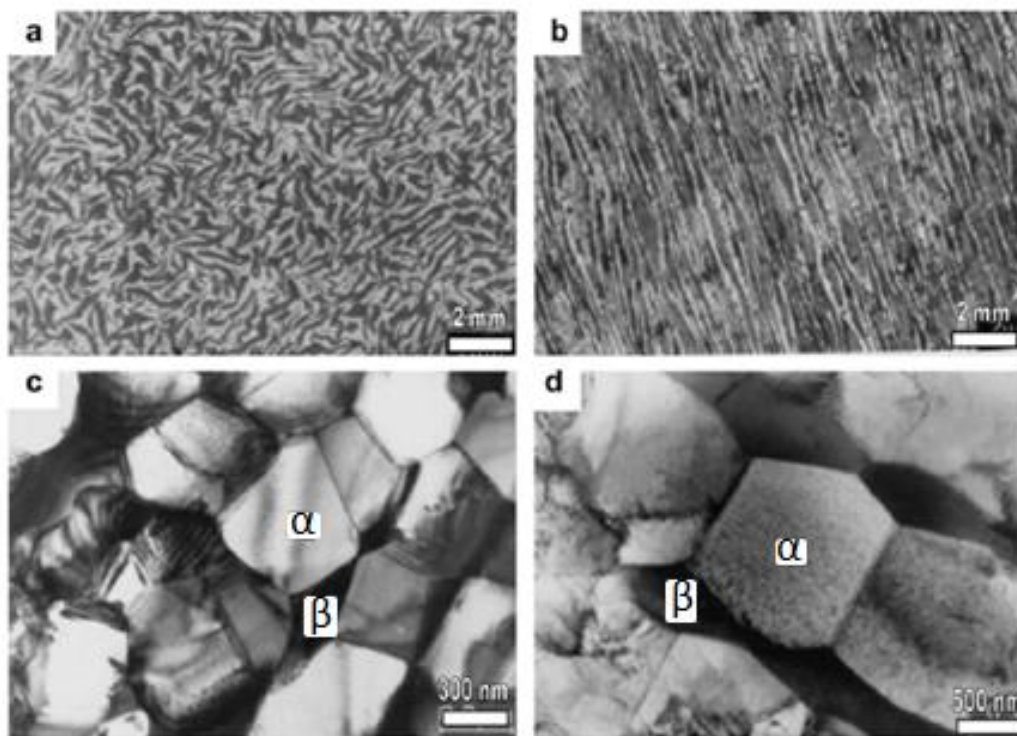


Figura 2.10: Microscopia eletrônica de varredura de uma região bifásica ($\alpha+\beta$) após extrusão a quente na (a) direção longitudinal e (b) transversal à laminação. Microestrutura eletrônica de transmissão de uma região de recristalização dinâmica apresentando grãos equiaxiais de fase α e β na (c) direção longitudinal e (d) transversal à laminação. Adaptado de [63].

Como esperado, as amostras de MEV apresentam a estrutura $\alpha + \beta$ alongada na direção de extrusão. A fase β apresenta-se de forma descontínua e separa as unidades de fase α . Pelo MET é possível observar que, independente da direção de referência, a fase α é composta por grãos equiaxiais separados pela fase β . Segundo Tewari et. al. [63], a combinação de alta resistência com a boa ductilidade e tenacidade da liga de Zr-2,5Nb é devido à microestrutura fibrosa de $\alpha + \beta$, consistindo de grãos α contendo cerca de 0,5% Nb e da fase β contendo 15-20% Nb, alongadas entre os grãos α .

Manganês: trata-se de um elemento de transição externa; no estado sólido apresenta uma estrutura cristalina ccc [5, 64]. A Figura 2.11 apresenta o diagrama de fase do sistema Zr-Mn. As fases estáveis desse sistema são: fase líquida, soluções sólidas Zr- β e Zr- α , Mn- δ (ccc), Mn- γ (cfc), Mn- β (cúbico) e Mn- α (cúbica simples) e o intermetálico Mn₂Zr [65]. Considerando uma isoterma em 320°C, para alto % em peso de Mn, há uma formação da fase Mn- α , uma vez que a solubilidade máxima no zircônio nessa fase é de 1,25%at Zr à 707°C. Já para alto % em peso de zircônio a estrutura é Zr- α e o Mn forma uma solução sólida. No presente trabalho, a adição

de Mn é inferior à 0,5 % em peso, isso significa que a microestrutura será composta por uma matriz de Zr- α com Mn em solução sólida. Além do manganês também há a adição de nióbio que juntos irão interagir com a matriz de zircônio.

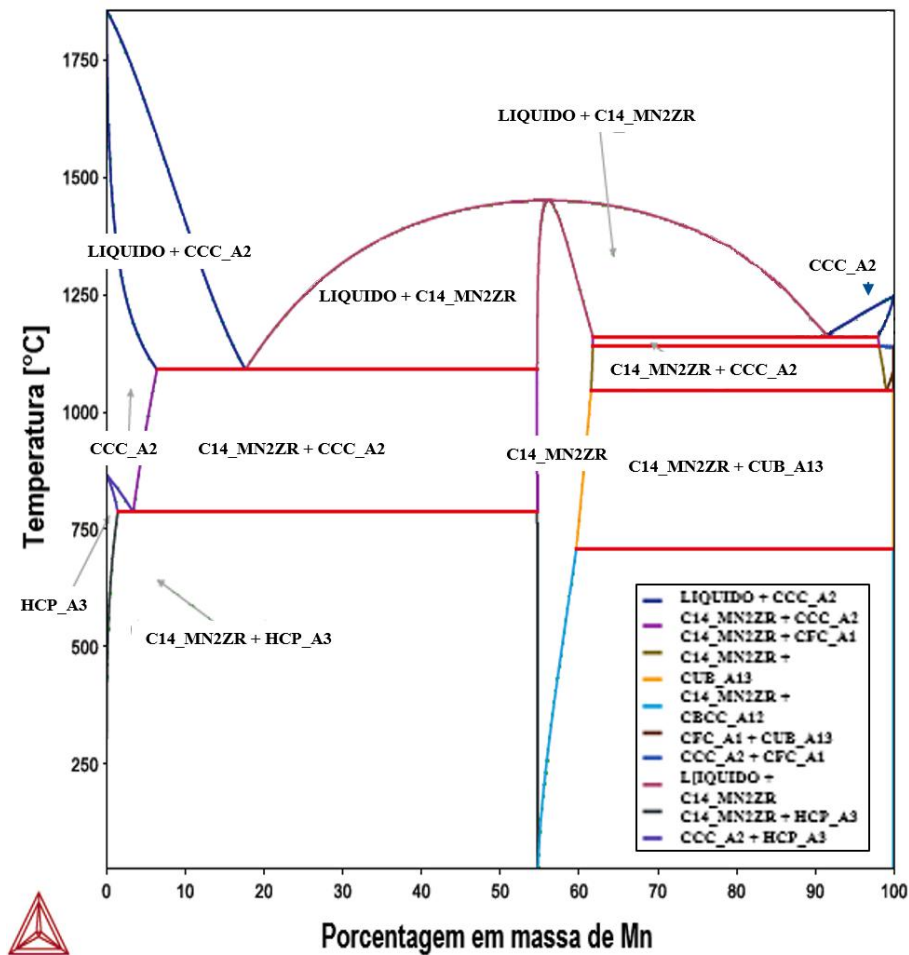


Figura 2.11: Diagrama de fase Zr-Mn. Simulação no Thermo-Calc[®] - base TCFE8

Ribeiro [7] propôs o estudo da adição de Mn em ligas a base de Zr-Nb. O processamento consistiu na laminação à frio seguida de tratamento térmico. Os resultados da liga estudada em relação à corrosão, hidrogenação gasosa e temperatura de dissociação de hidreto são promissores, pois são similares a liga Zr-1Nb e à liga nacional ZirBrasil-1. Um fato interessante à se ressaltar é a necessidade de menos passes de laminação à frio nessa liga, apontando seu aumento a conformabilidade, quando comparada à outras ligas com adições de diferentes elementos de liga (Cu e Al). Quanto ao tratamento térmico, após 1 hora à temperatura de 700°C, houve recristalização no material, coalescimento de grão e crescimento dos precipitados, o que diminui a eficácia do Nb como endurecedor. A Figura 2.12 mostra grãos equiaxiais com finos precipitados em forma de elipse, para condição de tratamento térmico à 750°C por 2 horas.

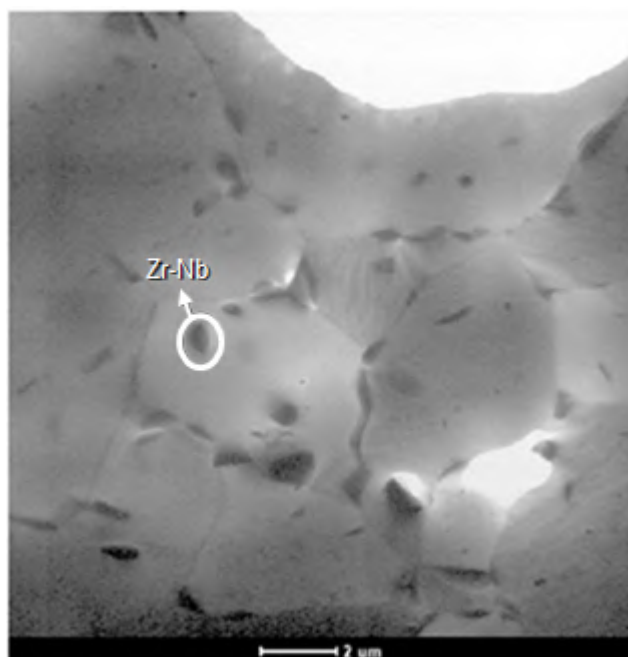


Figura 2.12: Imagem obtida por MET da liga de Zr-0,8Nb-0,2Mn após tratamento térmico a 750°C por 2 horas, apresentando grãos equiaxiais com precipitados no seu interior. Adaptado de [7].

Akaden e colaboradores [66], estudaram a adição de Nb, Mn e V em ligas de Fe-C. Quanto a adição de Nb-Mn, foi observado que o aumento do nível de Mn de 0,42 para 1,9% faz com que o início da precipitação ocorra em tempos mais longos. Esta alteração está associada com o aumento da solubilidade do precipitado causado pela adição de Mn, pois esse elemento não só diminui a taxa de nucleação, mas também modifica a difusão dos demais elementos de liga. Estudos mais recentes realizados por Wang e colaboradores [67], mostram um efeito semelhante em um aço microligado ao Ti e com adição de Mn. É possível fazer um paralelo com os estudos supracitados e esperar que o Mn possua tendência em se manter como solução sólida na rede. Logo, a adição do Mn deve ser cautelosa, para evitar a solubilização elevada do Nb.

Quanto à influência do hidrogênio na liga Zr-Nb-0,2Mn, os testes de absorção de hidrogênio, após laminação à frio, apresentam que essa liga absorve menor H (0,9%) que as demais ligas, mas o tempo necessário para o início da absorção foi de apenas 6 horas. Depois de tratada termicamente por 2 horas e 4 horas à 750°C, a amostra apresentou maior absorção: 1,3%H com início da absorção em 10 horas e 1,0%H com início da absorção em 15 horas de teste, respectivamente [7]. Quanto a dissociação de hidrogênio, segundo Silva [68], as ligas comerciais apresentam dois picos, na temperatura de aproximadamente 450°C, um pico é referente ao hidreto de zircônio e o outro é referente os precipitados. O mesmo foi observado na liga com

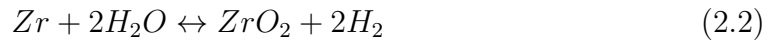
adição de Mn, todavia na temperatura de 350°C e 390°C, respectivamente [69], ou seja, a adição de Mn diminui a energia térmica necessária para dissociação do H na liga.

Nesse contexto o Mn torna-se um elemento de liga promissor, pois pode aumentar a conformabilidade da liga, diminuir a temperatura de dissociação dos hidretos e diminuir a absorção de H ou aumentar o tempo de início da absorção de H pela liga. Sem afetar a resistência mecânica e a resistência à corrosão da liga.

Levando em consideração que as varetas combustível, estão em contato com meio rico em hidrogênio, na seção a seguir, será abordado a interação do hidrogênio com as ligas metálicas.

2.8 Hidrogênio nos metais

Embora o hidrogênio seja um átomo muito pequeno, seus efeitos deletérios nos metais e ligas metálicas são críticos. Uma das maiores causas de falhas em equipamentos da indústria nuclear são provenientes de sua interação com as ligas de zircônio. O hidrogênio possui três isótopos: deutério (D), trítio (T) e prótio (H). Ele se difunde na estrutura metálica em sua forma protônica (H^+) e podem ser encontrados nos sítios intersticiais, segregados em defeitos, lacunas, discordâncias, precipitados e partículas de segunda fase [70]. Dentro dos reatores, o hidrogênio pode ser gerado de algumas formas, por exemplo a partir da decomposição da molécula de água que resulta na reação de oxidação do zircônio, como mostram as equações 2.1 e 2.2 ou ainda pela liberação de moléculas de hidrogênio aprisionadas nas pastilhas de urânio [26].



Fato é que os componentes fabricados com ligas de zircônio entrarão em contato com o hidrogênio durante sua vida útil no interior de um reator nuclear do tipo PWR. A temperatura controla o mecanismo de difusão e o aumento da pressão coloca o componente em contato com mais hidrogênio. Portanto, variações nesses parâmetros podem aumentar a difusividade e afetar a integridade estrutural dos materiais [71]. Com isso, é importante considerar e entender quais as possibilidades de interação do hidrogênio com os metais e ligas metálicas. A Figura 2.13 ilustra a interação entre hidrogênio e metal que consiste nas etapas de adsorção física do gás (etapa A na imagem), seguida de dissociação da molécula em prótons (etapa B)

e, posteriormente, o hidrogênio protônico é absorvido quimicamente pela superfície (etapa C) ou é recombinado e volta para o meio na sua forma molecular (etapa D). Quando absorvido, então dentro do metal, esse elemento se difunde através da rede cristalina (etapa E) [71–73].

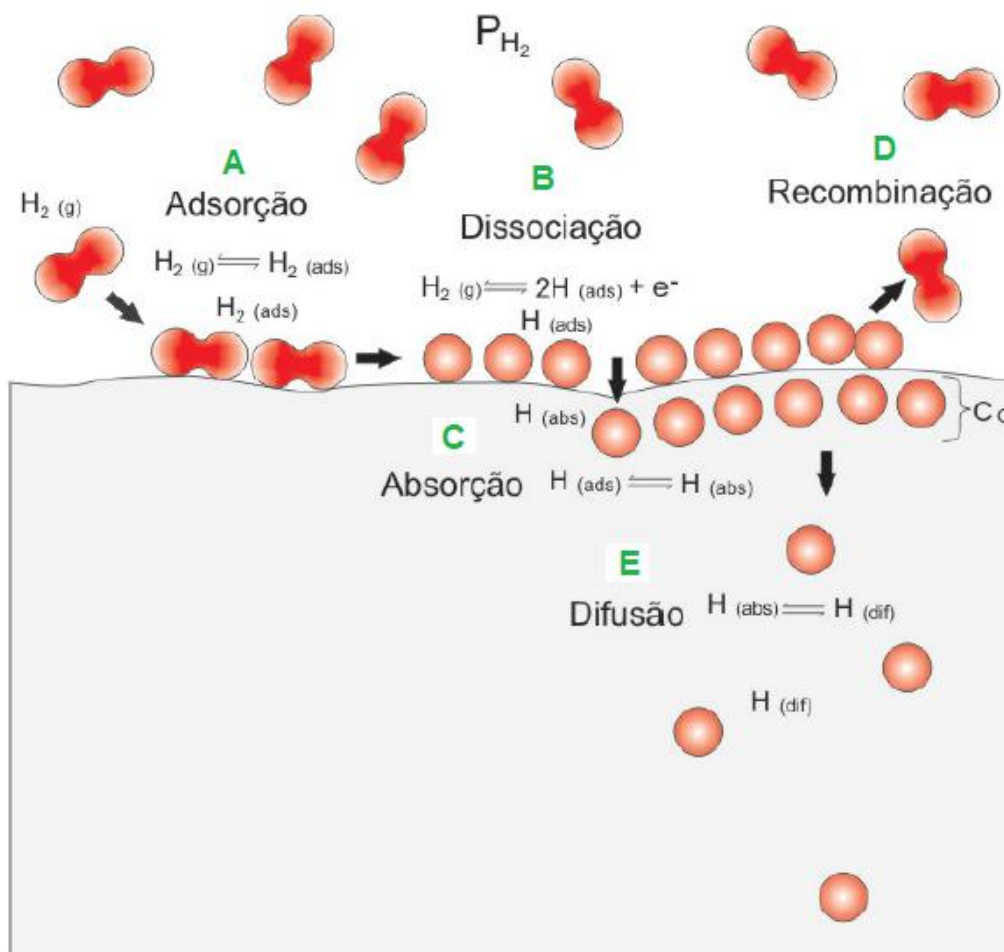


Figura 2.13: Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma fase gasosa. Adaptado de [73]

Uma vez no interior do material, o hidrogênio interage com diversos tipos de sítios aprisionadores, sendo esses defeitos da própria rede cristalina do metal, discordâncias, lacunas, contorno de grão, inclusões, precipitados, impurezas e interfaces entre fases, ou seja, os aprisionadores são dependentes da microestrutura do material [71, 72]. Um sítio aprisionador possui o comportamento de um poço energético, como mostra a Figura 2.14, e é atraído para esses locais, devido às distorções da rede cristalina que gera um campo de tensões ao redor das armadilhas; dessa forma, o hidrogênio só conseguirá sair se dessa armadilha se possuir energia de ativação suficiente para superar essa barreira energética. Cada sítio possui uma energia ca-

racterística e existem testes capazes de determinar a energia de cada aprisionador, como a espectroscopia de dessorção térmica [73, 74].

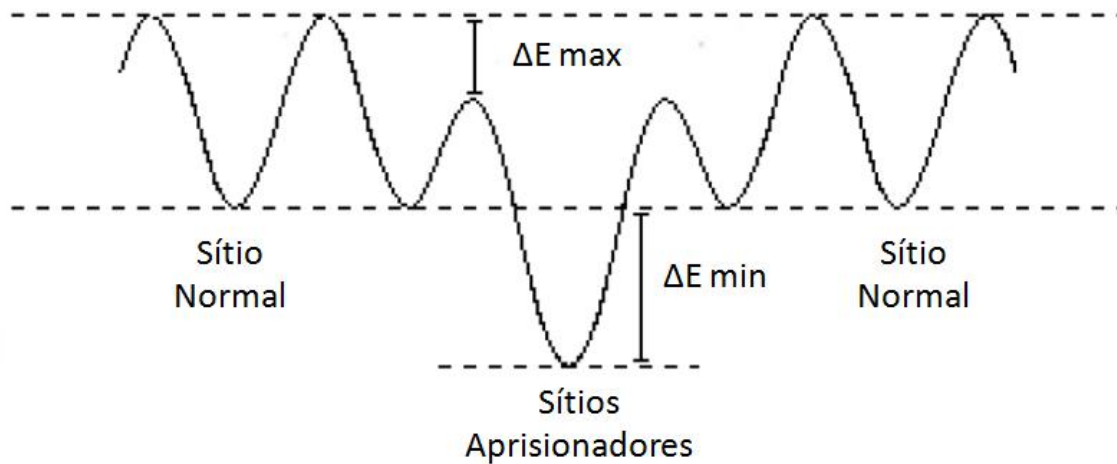


Figura 2.14: Esquema simplificado da distribuição de energia potencial entre H-Me perto de um sítio aprisionador. Adaptado de [73].

O transporte de hidrogênio é influenciado pelos aprisionadores que são dependentes da microestrutura do material. O hidrogênio é, preferencialmente, atraído para esses locais, devido às distorções da rede cristalina que gera um campo de tensões ao redor das armadilhas. A possibilidade do hidrogênio ser aprisionado está relacionada com a quantidade desses sítios e a barreira energética que o átomo precisa vencer para ser aprisionado [73]. Outra possibilidade é a atuação de certos sítios aprisionadores (contornos de grão, interface entre matriz e precipitado) como caminhos preferenciais para a difusão do hidrogênio, chamado de curto-circuito [75]. Dessa forma, a difusão será a relação entre o aprisionamento e difusão acelerada pelo curto-circuito.

2.8.1 Sistema zircônio-hidrogênio

Quando a concentração de hidrogênio na rede cristalina do material atinge a saturação, pode ocorrer a formação de hidretos. A estrutura do hidreto é totalmente dependente da matriz do metal, da concentração de hidrogênio, temperatura e pressão. Em casos específicos em que a solubilidade de hidrogênio é limitada, a formação de hidretos ocorrerá em baixas pressões de hidrogênio, como é o caso das ligas de zircônio [70, 76]. Como pode ser observado no diagrama de fase Zr-H (Figura 2.15) existem duas fases estáveis do zircônio ($\text{Zr-}\alpha$ e $\text{Zr-}\beta$) e duas regiões

estáveis de hidreto (hidreto- δ e hidreto- ϵ). Entre 550°C e 850°C há a coexistência das fases de Zr- α e Zr- β . A partir de 550°C o limite de solubilidade máxima do H será de 0,07%, gerando uma região de coexistência da fase Zr- α e o hidreto- δ , cuja a estrutura cristalina é cúbica de face centrada e sua estequiometria é equivalente ao Zr_{1,66}H [5, 26]. Para concentrações elevadas de hidrogênio, haverá a possibilidade de formação de outra estrutura de hidreto do tipo ϵ , cuja estrutura cristalina é tetragonal de face centrada e sua estequiometria é equivalente ao Zr₂H [5].

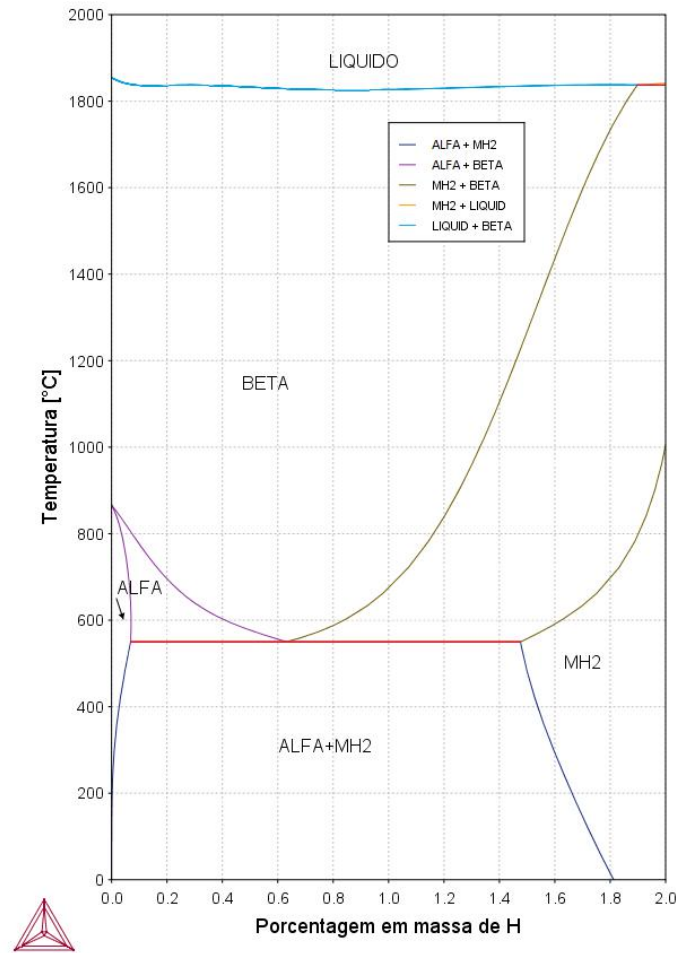


Figura 2.15: Diagrama de Fase Zr-H. Simulação no Thermo-Calc[®]- base TTZR1.

Na temperatura de operação do reator, a solubilidade do hidrogênio é extremamente baixa, isso significa que uma pequena concentração de hidrogênio é suficiente para a precipitação de hidretos. Em geral, o hidrogênio dissolvido encontra-se nos interstícios da rede cristalina das ligas metálicas. É observado na literatura que o H ocupa os interstícios tetragonais (conforme mostra a Figura 2.16) ou equivalentes do hidreto- δ e do hidreto- ϵ [5].

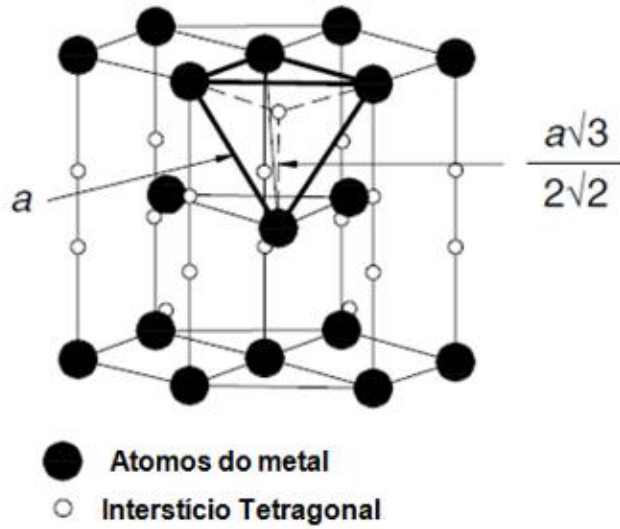


Figura 2.16: Sítio intersticial tetragonal da estrutura hexagonal. Adaptado de [5].

A fase α da liga de zircônio possui dois sítios intersticiais: os tetragonais, cujo tamanho é de 0,036 nm e os octaédricos, cujo tamanho é 0,068 nm. Segundo Fukai [70], o hidrogênio dissolvido encontra-se, preferencialmente, nos sítios octaédricos das estruturas hc. Entretanto, através de teste de difração de nêutrons, foi observado que o hidrogênio irá ocupar os sítios tetragonais [5]. Zhao e colaboradores [77], afirmam que independente da composição e da estrutura cristalográfica, os átomos de H sempre ocuparão os sítios tetragonais da liga Zr-H, baseado nos resultados de simulação de Vienna ab-initio package VASP.

O H possui quase o mesmo tamanho dos sítios tetragonais do Zr- α [5]. Por isso, a solubilidade do hidrogênio no zircônio é tão baixa. Estudos científicos mostram que a geometria, tamanho e características desses sítios são fundamentais para a difusão de H^+ . A partir dos valores de difusividade do hidrogênio no material é possível concluir se o processo de difusão ocorrerá lentamente ou rapidamente [73, 76].

2.8.2 Solubilidade

Considerando que serão realizados experimentos em que o hidrogênio é gerado via gasosa, as etapas de adsorção, dissociação, e absorção do elemento se darão como descrito na seção anterior e obedecendo a Equação 2.3 [78]:



Descrita pelo fator de solubilidade (S), a solubilidade está relacionada à quantidade de átomos de hidrogênio que podem se dissolver ocupando sítios intersticiais no

material. Na fase gasosa, para pressões suficientemente baixas em que a lei dos gases ideais se aplica, e para o tempo inicial (zero), o potencial químico do hidrogênio é dado pela Equação 2.4 [78]:

$$\frac{\mu_{H_2}}{2} = \frac{\mu_{H_2}^0}{2} + RT\sqrt{P_{H_2}} \quad (2.4)$$

Dado que o potencial químico do gás (μ_{H_2}) seja igual ao potencial químico do hidrogênio intersticial, (P_{H_2}) é a pressão parcial de H à 1 atm, R é a constante dos gases e T é a temperatura em Kelvin.

A equação 2.5 trata-se da lei de Sievert:

$$C_H = K_s\sqrt{P_{H_2}} \quad (2.5)$$

Onde C_H é a concentração de hidrogênio no metal, P_{H_2} a pressão parcial do gás hidrogênio e K_s Sieverts.

Considerando que o hidrogênio está dissolvido na rede do metal e, portanto, se comporta como uma solução diluída, é possível assumir que a variação do potencial químico seja igual à mudança na energia livre de Gibbs (Equação 2.6). A energia livre de Gibbs de absorção (ou dissolução se a direção da reação for revertida) também pode ser expressa em termos das variações de entalpia e entropia desse processo, dadas pela Equação 2.6 [78].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.6)$$

Considerando as Equações 2.4 e 2.5, pode-se assumir que a diferença de potencial químico do hidrogênio no metal no estado inicial ($t=0$) está diretamente relacionada à diferença entre a entalpia de formação do hidrogênio atômico no material (ΔH) e a entropia da formação (ΔS). Com essas considerações pode-se dizer que [71, 78]:

$$\mu_H - \frac{\mu_{H_2}^0}{2} = -\Delta G_H^0 = -(\Delta H_H^0 - T\Delta S_H^0) \quad (2.7)$$

Assumindo a mesma relação supracitada para a lei de Sievert e a energia livre de Gibbs, a solubilidade será determinada a partir da constante de Sievert e a Equação 2.7, como uma equação do tipo Arrhenius [71, 78]:

$$K = K_0 \exp \frac{-\Delta E_K}{RT} \quad (2.8)$$

2.8.3 Difusividade e Permeabilidade

A difusividade é uma grandeza relativa à interação do íon com o substrato, assim,

fatores como raio atômico e estrutura cristalina dos metais, afetam diretamente sua quantificação. Sabe-se que o hidrogênio possui o menor raio atômico dentre todos os outros elementos químicos, baixa massa e baixa energia de ativação para difusão, mas essa pode ser retardada por efeito de sítios aprisionadores [70]. Para o cálculo do coeficiente de difusão do hidrogênio (D), usa-se a primeira lei de Fick (Equação 2.9) que relaciona a difusividade com o gradiente de concentração do hidrogênio no material. Tal lei é usada para descrever o estado estacionário do sistema. Para tanto, é necessário considerar uma condição unidimensional, e que a etapa controladora da dissolução de H_2 seja a difusão [71, 78].

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.9)$$

Onde J é o fluxo de átomos, D trata-se da difusividade e $\frac{\partial C}{\partial x}$ é o gradiente de concentração unidimensional. E o sinal negativo indica que o fluxo se encontra na direção contrária ao gradiente de concentração. Em processos onde há um perfil de concentração do hidrogênio em relação ao tempo e a espessura da amostra, deve-se aplicar a segunda lei de Fick. Nesse caso, o sistema se encontra no estado transiente. A segunda lei é obtida combinando a primeira lei de Fick com o balanço de massas do sistema [73, 76, 78]:

$$\frac{(\partial C(x, t))}{\partial t} = D \frac{(\partial^2 C(x, t))}{(\partial x^2)} \quad (2.10)$$

Essa lei é fundamentada no caso em que o coeficiente de difusão (D) independe da concentração de hidrogênio (C) e consequentemente é independente da posição, mesmo o gradiente sendo unidirecional. Experimentalmente o que se observa é o valor da difusividade aparente (D_{app}), valor relativo ao material com defeitos. A segunda lei de Fick é solucionada usando as condições do contorno e essas são dependentes do modo com que o teste de permeação é realizado[76].

Considerando ainda, quando o fluxo atinge o estado estacionário (J_∞) em uma placa semi-infinita [71]:

$$J_\infty = D \frac{C_{(x=0)} - C_{(x=l)}}{l} \quad (2.11)$$

Onde C é a concentração, x é a variação da concentração de H na espessura e l é a espessura transversal total da amostra. Considerando a condição de equilíbrio químico para um gás ideal e assumindo a espessura da amostra desprezível ($C(x = l) = 0$), o fluxo pode ser expresso como:

$$J = J_\infty \left[1 + 2 \sum_{(n=1)}^{\infty} (-1)^n \exp \frac{\pi^2 (-n)^2 D t}{l^2} \right] \quad (2.12)$$

A equação 2.12 trata-se da solução da lei de Fick apartir da transformada de Laplace. Onde J_{∞} é o fluxo de hidrogênio no estado estacionário t é o tempo e l é a espessura do material.

Assumindo o desenvolvimento da equação 2.12 e segundo os estudos realizados de Kirchhimeim [79], é possível, a partir da integração do pico obtido pela espectroscopia de dessorção térmica (TDS), gerar as curvas de difusão, regidas pelas leis de Fick, considerando o fluxo como:

$$J\left(\frac{l}{2}, t\right) = J\left(\frac{-l}{2}, t\right) = \frac{(4C_{fi}D_f)}{t} \sum_{(n=0)}^{\infty} \exp - \frac{\pi^2(2n+1)^2 F(t)}{t^2} \quad (2.13)$$

Tanto a solubilidade, como a permeabilidade e a difusividade são fenômenos termicamente ativados. Portanto, podem ser descritos segundo a lei de Arrhenius. A difusividade será [71]:

$$D = D_0 \left(\exp \frac{-E_D}{RT} \right) \quad (2.14)$$

Onde, D_0 é o coeficiente de difusão máximo e E_D a energia de ativação do mecanismo de difusão. É importante ressaltar que o tamanho médio dos grãos, elementos em solução sólida e precipitados irão influenciar na difusividade, seja facilitando a difusão criando livres caminhos médios, dificultando a difusão em forma de barreiras físicas ou atuando como sítios aprisionadores do hidrogênio. Quanto à permeabilidade tem-se [71]:

$$\phi = \phi_0 \left(\exp \frac{-E_{\phi}}{RT} \right) \quad (2.15)$$

Assumindo que ϕ_0 é a permeabilidade máxima, E_{ϕ} a energia de ativação do mecanismo de permeabilidade.

Os processos experimentais conhecidos até hoje, normalmente, determinam a permeabilidade, solubilidade e difusividade assumindo que o transporte de hidrogênio é governado pela difusão do H^+ através do metal. Para tal, sempre é considerado que as superfícies das amostras estão livres de gordura, óxidos ou qualquer agente que interfiram nas condições de contorno do sistema, por isso é de extrema importância o correto manuseio da amostra antes do início do teste.

2.8.4 Fragilização por hidrogênio e seus danos

Estudos mostram que uma das principais causas de fratura das ligas de zircônio é proveniente da fragilização por hidrogênio, tanto devido à formação de hidretos radiais à direção da superfície do tubo, como em virtude de trincamentos induzidos

por hidretos. [78, 80]. Para investigar os danos causados pelo hidrogênio e aumentar cada vez mais a segurança dos componentes usados nos reatores, a comunidade científica vem ao longo dos anos realizando estudos sobre esse assunto. Desde 1960, foi sugerido que o hidrogênio induz uma decoesão na matriz.

Em 2015, Robertson e colaboradores [81], propuseram o princípio do mecanismo de aumento da decoesão induzida pelo hidrogênio (HEDE - *hydrogen enhanced decohesion embrittlement*) que consiste na teoria de que o acúmulo de hidrogênio na rede reduz a força de resistência coesiva das ligações atômicas entre metal-metal, levando a uma queda da barreira energética para separar planos de clivagem ou contornos de grão, facilitando a criação de trincas. Considerando o caso em que o hidrogênio se acumula na ponta das trincas, o novo campo de tensões, gerado por esse acúmulo, pode levar à tensão máxima local (normal ao plano da trinca) que se iguala à força coesiva máxima da rede. Com isso, a trinca se propaga e leva à uma fratura frágil, por clivagem em níveis menores de tensão.

Outra possibilidade de influência do hidrogênio na fratura prematura das varetas é o trincamento retardado induzido por hidretos (DHC - *delayed hydride cracking*). Esse fenômeno consiste na difusão do H em solução do material para a zona plástica na ponta de uma trinca pré-existente que irá precipitar em forma de hidreto. Dependendo da intensidade da tensão sofrida na ponta da trinca e do tamanho crítico desses hidretos, pode ocorrer uma fratura frágil por clivagem [44, 78].

Apesar da decoesão induzida pelo hidrogênio ainda não ter sido aplicada nos fenômenos de trincamento retardado pela formação de hidretos, os princípios de ambas as teorias são convergentes.

Em 1972, Beachem propôs o efeito da plasticidade localizada na falha induzida pelo hidrogênio HELP (*hydrogen-enhanced local plasticity*), baseando se na interpretação de características dúcteis em superfícies com falha. Esse mecanismo é caracterizado pela variação da mobilidade de discordâncias causado pelo hidrogênio atômico. Ele ocorre graças ao efeito de bloqueio elástico no plano cristalográfico preferencial da ponta da trinca, causando localmente uma redução da resistência ao cisalhamento. Dessa forma, ocorre um amolecimento local que resulta na fissuração por coalescência de microvazios ao longo desses planos, o que irá promover a propagação da trinca nucleada [81, 82].

O hidreto é uma fase frágil formada quando o limite de solubilidade do hidrogênio na matriz é excedida que tendem a se formar paralelos ao plano basal (0002) [uvw] e em forma de plaquetas. A Figura 2.17 ilustra esquematicamente as possíveis orientações dos hidretos e representa a tensão (σ_H) que as varetas combustível vão sofrer durante a operação no interior do reator [80]. No estudo de Weeks e colaboradores [80], foram realizadas cargas em diferentes direções e com vários ciclos de tensões *in situ* no difratômetro de raio-X do síncrotron. Observa-se que os hi-

diretos circunferenciais formados no Zr- α , apesar de se formarem segundo a textura desejada, tendem a rotacionar mudando seus planos de hábito, devido às cargas aplicadas.

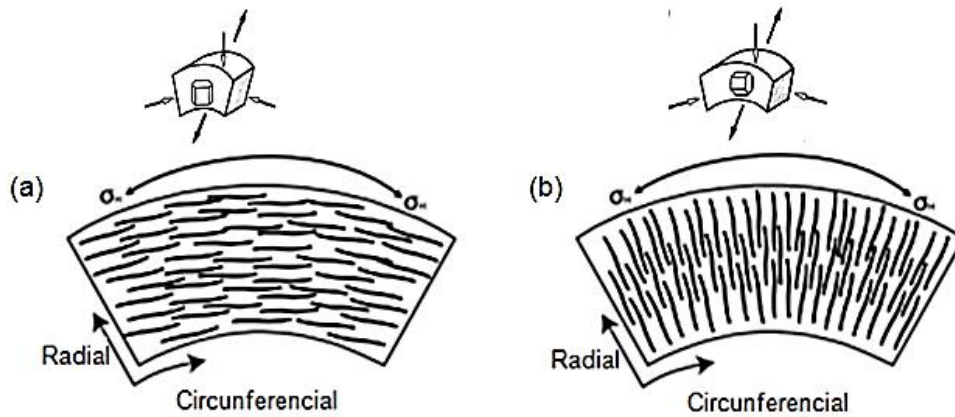


Figura 2.17: Representação esquemática das possíveis orientações dos hidretos e da tensão (σ_H) sofrida pelo tubo (a) na direção circunferencial paralela à superfície do tubo e (b) na direção radial à superfície do tubo. Adaptado de [28, 80].

A variação de temperatura dentro do reator leva ao aumento das tensões internas do material devido à sua dilatação, causando reorientação ou redistribuição dos hidretos. No trabalho de Banerjee [44] foi observado que uma liga de Zr com hidretos na direção circunferencial se reorientou após uma tensão trativa de 250 MPa na direção horizontal, como mostra a Figura 2.18. Ainda nesse estudo, é sugerido que a taxa de crescimento de hidretos das ligas de Zr-2,5Nb é maior do que a taxa da Zircaloy-2, pois a primeira liga possui maior resistência mecânica.

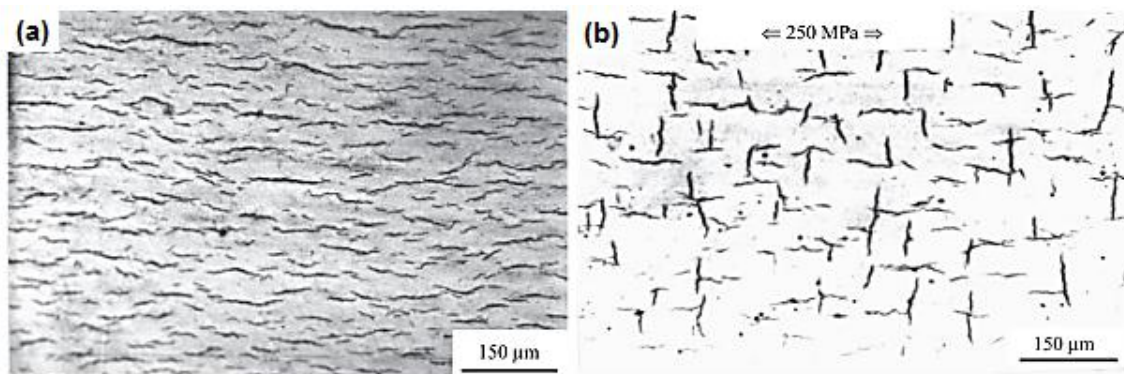


Figura 2.18: Amostra com hidretos (a) na direção circunferencial e após sofrer tração de 250 MPa (b) apresentando hidretos reorientados. Adaptado de [44].

Como é inevitável a formação de hidretos, é necessário que eles se formem obe-

decendo um alinhamento preferencial na direção circunferencial as varetas, como no caso das Figuras 2.17 e 2.18 (a), onde o plano basal do hexágono é paralelo à superfície do tubo. Dessa forma, as solicitações mecânicas na vareta, predominantemente circunferenciais, irão promover o fechamento das trincas que nucleiam nos hidretos e evitado que elas se propaguem pelo tudo.

Já os hidretos formados na direção radial são altamente deletérias para o componente, como apresentados nas Figuras 2.17 e 2.18 (b), eles se formam perpendicular à superfície do tubo, normal ao plano basal do hexágono. Dessa forma, as solicitações sofridas pelas varetas levaram a propagação das trincas nucleadas na ponta dos hidretos à se propagarem pela espessura do tubo ocasionando uma fratura frágil catastrófica em função da mesma expor o urânio ao líquido refrigerante.

Outro mecanismo de degradação das varetas, é a formação de bolhas no interior do material ocorre, porque apesar da temperatura de trabalho das varetas ser de aproximadamente 320°C, existe a possibilidade delas entrarem em contato com outros componentes a temperatura mais amena, gerando uma região favorável à formação de bolhas de hidrogênio (*blister*). Nessa região de contato a solubilidade do H diminui e a fração volumétrica de hidretos aumenta consideravelmente. A Figura 2.19 mostra o trabalho de Kim e colaboradores [40] que fizeram um carregamento com hidrogênio em uma vareta de Zircaloy-4.

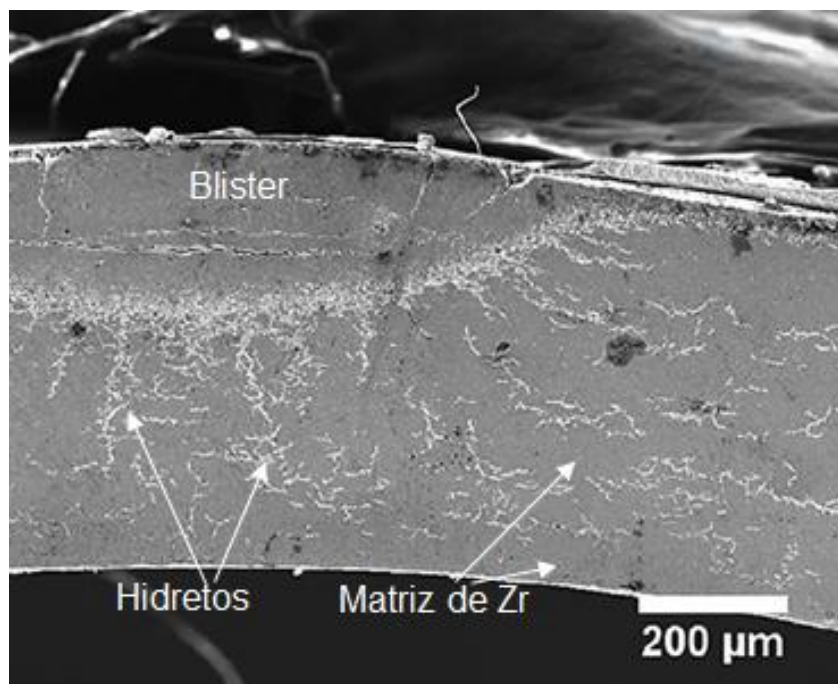


Figura 2.19: MEV de um *blister* na seção transversal do revestimento de Zircaloy-4 carregado com hidrogênio. Adaptado de [40].

Ainda existem controvérsias sobre os fatores que geram a reorientação, a redistribuição dos hidretos e a formação das bolhas de hidrogênio, mas de um modo

geral, esses fenômenos estão associados às variações térmicas e às tensões aplicadas no material [26]. É interessante observar que diversos mecanismos podem ocorrer no mesmo material, ao mesmo tempo, dada uma mesma condição; além disso, não existe uma regra definida que determine qual é o mecanismo de fragilização predominante, porque cada um depende de vários parâmetros para ser promovido. A comunidade científica está em constante discussões sobre o tema.

Para garantir a formação dos hidretos na direção circunferencial das varetas, é necessário o planejamento e desenvolvimento da rota de fabricação mais adequada para cada tipo de liga. A seção a seguir, irá expor de forma genérica uma rota comercial e discutir sobre as condições termomecânicas de diferentes rotas presentes na literatura.

2.9 Rota de fabricação da vareta combustível

Existem diversas rotas de processamento para a fabricação das varetas combustíveis. Essas rotas são dependentes do tipo de liga e microestrutura objetivada e são realizadas com o intuito de otimizar as propriedades desejáveis para a operação. A rota de fabricação das varetas estão em constante discussão e melhoramento, mas, de forma geral, a Figura 2.20 exemplifica as etapas utilizados para uma liga de Zr-Nb.

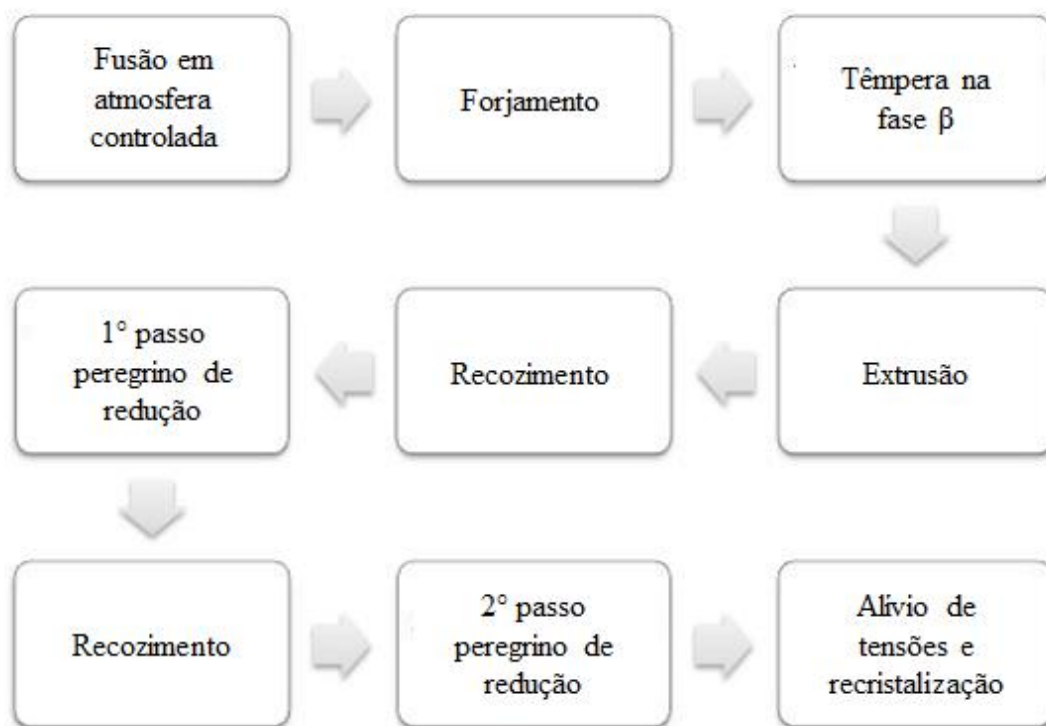


Figura 2.20: Fluxograma de uma rota de processamento termomecânico genérica para uma liga do tipo Zr-Nb. Adaptado de [5].

A matéria-prima para o processo é o zircônio esponja que inicialmente deve ser compactado para diminuir a área superficial minimizando a oxidação; em seguida, os briquetes são soldados e, assim, é feito um eletrodo consumível. Só então será realizada a fusão, que ocorre em um forno a arco sob vácuo. A atmosfera do forno é de extrema importância, pois seu controle diminui o risco de contaminação e a oxidação da liga. Outro fator importante é a utilização do campo magnético para agitação do banho, o que evitará segregação. O lingote deve ser o mais homogêneo possível e para tal, muitas vezes é necessária à realização de co-fusões e refusões [27].

O primeiro passo no processamento mecânico é o forjamento ou laminação à quente na fase β , cujo o objetivo é quebrar a microestrutura bruta de fusão. Ele ocorre a uma temperatura próxima de 1050°C , ou a temperaturas mais baixas no campo $\alpha + \beta$. A alta cinética de oxidação desse tipo de liga é um limitador desse processo em alta temperatura. Ao final dessa etapa o material terá entre 10-25 cm de diâmetro para tarugos e 10 cm para placas [27].

Em seguida, é feita a têmpera na fase β , acima de 870°C . Essa etapa garante a dissolução completa dos elementos de liga na fase β e o controle da distribuição de tamanho inicial dos precipitados nas etapas posteriores. É esperado que o Nb e o Mn segregam na interface entre as plaquetas de α e β [27].

A extrusão a quente é uma etapa crítica, pois ela controla das frações vo-

lumétricas das fases α e β , a microestrutura fibrosa ($\alpha + \beta$) e a tendência à textura cristalográfica final. Portanto, a precisão dos parâmetros como temperatura, taxa de deformação e razão de extrusão devem ser extremamente controlados [5]. Para a produção de tubos sem costura, primeiro uma extrusão a quente é realizada na faixa de temperatura de 600 a 700°C (campo $\alpha + \beta$). Já para tubos de revestimento, é produzido um grande tubo extrudado “Trex” ou “casca”), de 50 a 80 mm de diâmetro e 15 a 20 mm de espessura, que será ainda mais reduzido por laminação a frio através do processo de laminação por passo peregrino [27].

Antigamente, o material poderia ser forjado, temperado e extrudado, seguido por um único passo de trabalho a frio na geometria final desejada que introduzia 25% de deformação. Atualmente, foram empregados processos intermediários de recozimento e passo peregrino, o que aumentou a produtividade, elevou a resistência mecânica e, conseqüentemente, aumentou a vida útil das varetas [5, 27]. O desenvolvimento do passo peregrino, aliado aos recozimentos intermediários, possibilita o desenvolvimento de uma microestrutura mais complexa, que deve possuir grãos equiaxiais e refinados de Zr com finos precipitados de fase β dispersos no interior dos grãos. Existem também os precipitados que estão presentes nos contornos que são resultado da sua fixação nesse local durante o crescimento do grão [27]. Portanto, as próximas etapas são combinações de recozimento e laminação por passo peregrino.

Quanto ao recozimento, a temperatura pode variar de 500 à 650°C e de 1 à 6 horas, resultando em variações microestruturais. Se a temperatura de recozimento for abaixo de 575°C a microestrutura terá grãos alongados de fase α e β . Para temperatura mais amena, por exemplo, 500°C por 6 horas a recuperação é evidenciada pela presença de contornos de sub-grãos. Recozimentos em temperatura mais elevada e pouco tempo, 600°C por 1 hora, resultam em uma microestrutura totalmente recristalizada com presença de grãos equiaxiais de fase α com fase β nos contornos de grão. O recozimento é realizado em atmosfera controlada para que não haja oxidação das amostras [5].

O estudo realizado por Neogy e colaboradores [61] na liga Zr-1Nb mostra que, o recozimento realizado na região $\alpha + \beta$ (580°C) por 1 hora (Figura 2.21 (a)) resulta em uma microestrutura totalmente recristalizada com precipitados de Nb- β , em forma de banda e finamente distribuídos no interior dos grãos da matriz α . A Figura 2.21 (b), trata-se do recozimento à 580°C por 4 horas, onde observa-se uma microestrutura semelhante à Figura 2.21 (a) com um leve crescimento dos precipitados. Já as Figuras 2.21 (c) e (d), tratam-se de recozimentos realizados à 630°C por 1 hora e 4 horas, respectivamente, ou seja, esse recozimento foi realizado acima da região $\alpha + \beta$. Por isso, é observado na Figura 2.21 (c) o crescimento dos grãos e o aumento do volume dos precipitados, até que na Figura 2.21 (d), ocorre o coalescimento dos grãos e dos precipitados levando à diminuição da distribuição desses

precipitados, que influencia negativamente na resistência à corrosão da liga.

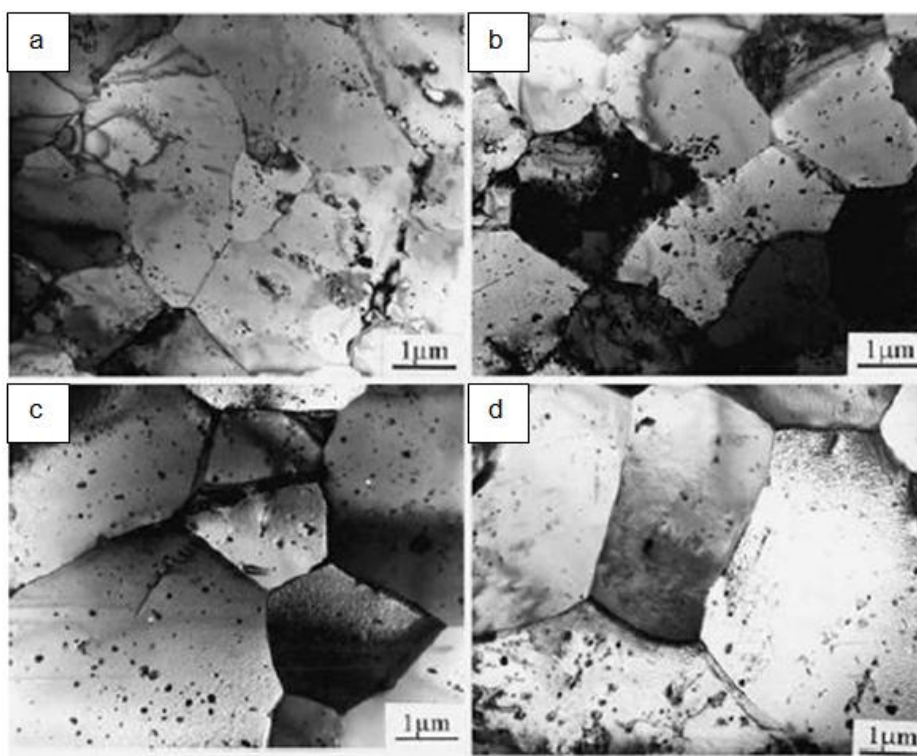


Figura 2.21: Microestrutura da liga Zr-1Nb recozido (a) por 1 hora a 580°C, (b) por 4 horas a 580°C, (c) por 1 hora a 630°C e (d) por 4 horas a 630°C. Adaptado de [61].

Quanto ao passo peregrino, trata-se de um processamento mecânico extremamente complexo e sofisticado, realizado à frio, fazendo com que o material possua uma textura cristalográfica diferenciada. Algumas de suas vantagens são: uma grande redução num único passe de processamento e excelente precisão dimensional e deformação homogênea gerando uma microestrutura diferenciada. Isso torna o passo peregrino uma rota de processamento favorável para a fabricação de tubos sem costura. A sequência de passos diminui a profundidade dos defeitos superficiais, melhora o arredondamento, a rugosidade superficial e a homogeneidade de tensões [27, 83]. Neste processo tanto a espessura da parede (EP), como o diâmetro externo (DE) do tubo são reduzidos simultaneamente, criando um estado de tensão e deformação triaxiais no material.

A definição da textura cristalográfica é uma função da razão entre essas dimensões ($Q=EP/DE$). Se a redução do diâmetro externo for maior do que a redução da espessura da parede gerando um $Q < 1$, a textura gerada possuirá os polos basais alinhados paralelamente à direção circunferencial. Caso contrário, quando a razão for $Q > 1$, a textura gerada será do plano basal alinhado paralelamente a direção radial. Já para valores de $Q=1$, observa-se uma distribuição aleatória dos planos

basais na direção radial-tangencial [44]. A Figura 2.22 ilustra essas relações entre a razão Q , a direção do plano basal e a figura de polo característica de cada relação.

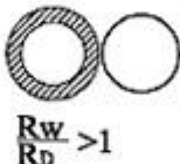
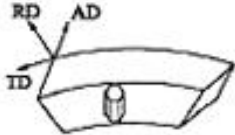
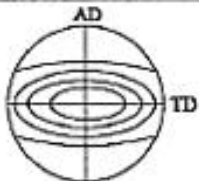
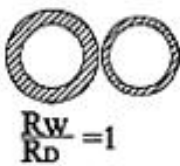


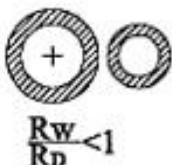
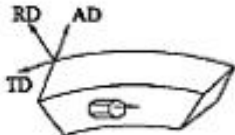
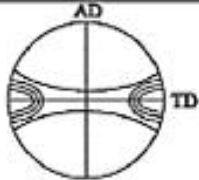
Deformação	Varição dimensional	Ilustração	Estequiometria da figura de polo
Redução do tubo	 $\frac{R_W}{R_D} > 1$		
	 $\frac{R_W}{R_D} = 1$		
	 $\frac{R_W}{R_D} < 1$		

Figura 2.22: Ilustração esquemática das variações de valor de Q , resultando em diferentes orientações e suas respectivas figuras de polo. Adaptado de [28].

Durante o processo de laminação, a chapa é comprimida na direção normal que faz com que ela se alongue na direção de laminação, diminuindo sua espessura. A elipse de deformação no plano perpendicular à direção de laminação é caracterizada por compressão na direção normal. Para esse tipo de processamento, os planos basais normalmente se alinham paralelamente à força de compressão, portanto, os planos basais tendem a alinhar paralelamente à direção normal com uma ligeira angulação de 20° - 40° na direção transversal, como ilustra a Figura 2.23. Esta angulação é devida à pequena força de compressão na direção transversal de deformação [28].

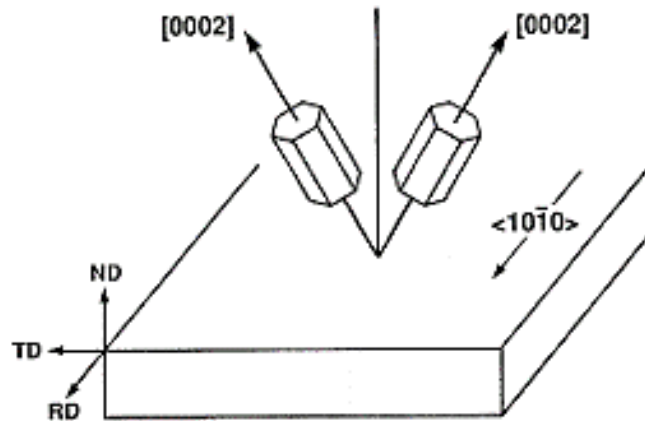


Figura 2.23: Ilustração da orientação ideal após a laminação a frio em uma rotação de 20° - 40° em relação ao eixo 0001. Adaptado de [28].

A textura de uma chapa laminada a frio é referente à textura de um tubo que passou por um processo de passo peregrino com Q maior que 1, pois as condições de tensão-deformação são semelhantes. O principal objetivo no controle da textura das varetas é quanto a orientar os planos basais dos grãos de $Zr-\alpha$ de modo que fiquem paralelos à direção circunferencial, porque esse fator influenciará nas propriedades físicas e mecânicas, na corrosão e, principalmente, na formação de hidretos.

Tian et al. [59] desenvolveram um estudo que apresentou a evolução da microestrutura e dos graus de recristalização de uma liga de $Zr-1Nb$ para diferentes graus de laminação e diferentes tempos e temperaturas de recozimento, mostrando como esses fatores afetaram a recristalização. A Figura 2.24 mostra a microestrutura das amostras submetidas à diferentes graus de laminação e em seguida tratadas termicamente. As imagens (a), (b) e (c) da Figura 2.24 foram submetidas a um recozimento de 30 minutos a $580^{\circ}C$ com diferentes graus de laminação, onde observou-se que, quanto maior a redução na laminação mais rápido será o processo de recristalização dessa liga. As imagens (d), (e) e (f) da Figura 2.24 mostram o efeito da temperatura de recozimento sobre a recristalização da liga de $Zr-1Nb$, dada um tempo fixo de 30 min e uma redução de 50%. Para a temperatura de $530^{\circ}C$, imagem (d), os grãos ainda estão alongados, característico da laminação a frio, mesmo depois do recozimento. Quando a temperatura de recozimento é elevada para $580^{\circ}C$, imagem (e), os grãos recristalizados são predominantes e para a temperatura de $600^{\circ}C$, imagem (f), é obtida uma microestrutura totalmente recristalizada. As ligas de zircônio recristalizadas são mais adequadas para aplicação nuclear do que as ligas que só foram trabalhadas a frio, pois as recristalizadas apresentam maior resistência aos fenômenos causados pela irradiação de nêutrons [59].

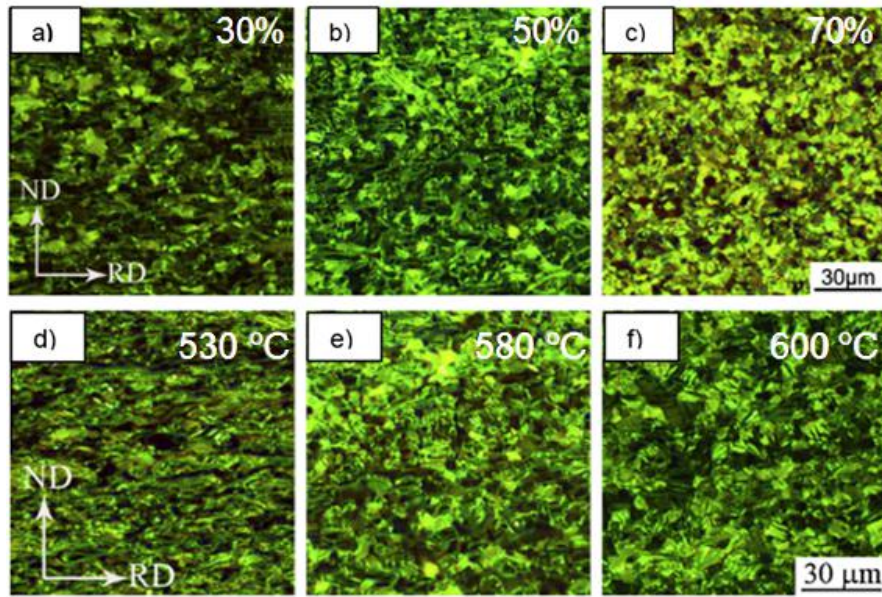


Figura 2.24: Microscopia eletrônica de transmissão da liga de Zr-1Nb com (a) redução de 30%, (b) 50% (c) 70% e recozidas por 30 minutos a 580°C, (d) recozida a 530°C, (e) recozida a 580°C e (f) recozida a 600°C por 30 minutos após redução de 50%. Adaptado de [59].

O objetivo de todas as etapas supracitadas é formar uma microestrutura de grãos pequenos e com finos precipitados para aumentar a resistência mecânica e controlar a oxidação. Para tal, é necessário que haja um controle microestrutural baseado nos parâmetros do processamento termomecânico.

Nesse contexto, diversos métodos computacionais foram desenvolvidos para auxiliar do desenvolvimento dessas ligas até o último processo da fabricação dos componentes. À seguir é apresentado o método computacional usado no presente trabalho.

2.10 Termodinâmica computacional e metodologia Calphad

Atualmente, a engenharia conta com uma grande quantidade de programas especializados na previsão de fenômenos complexos que aceleram a produtividade em escala industrial, aumenta a geração de novos produtos e garante à comunidade científica uma sólida previsão de dados em um curto espaço de tempo. Por isso existem empresas que estão aliando o conhecimento acadêmico através de modelos matemáticos com as demandas industriais com o objetivo de disponibilizar softwares cada vez mais precisos [84].

A metodologia CALPHAD (*Computer Calculation PHase Diagrams*) vem sendo

desenvolvida nas últimas décadas para estudar a relação de equilíbrio de fases e diagramas de fases de sistemas complexos com múltiplos componentes. Para tanto, alguns softwares comerciais foram criados, como o Thermo-Calc[®], Pandate e Fact-Sage com o objetivo de possibilitar tanto ao meio científico como à indústria criar novos produtos, otimizar processos e desenvolver novas ligas [85, 86]. De forma simples, essa metodologia assume que todas estas funções termodinâmicas estão relacionadas entre si através da energia livre de Gibbs. A base dessa metodologia é obter uma descrição termodinâmica de um sistema multicomponente baseado nas descrições de seus sistemas constituintes de ordem inferior, normalmente binários e ternários, via extrapolação [87, 88].

A termodinâmica calculada a partir da mecânica quântica ou pelos primeiros princípios não é o suficiente para determinar diagramas complexos com multi-fases ou multicomponentes [87, 89]. Com isso, torna-se necessário a realização de experimentos para determinação dos diagramas binários ou ternários reais de uma nova liga. Todavia, a termodinâmica computacional surgiu como uma possibilidade de minimizar o esforço envolvido para obtenção de um diagrama de fases, porque é possível obter uma descrição termodinâmica preliminar de um ternário, por exemplo, por extrapolação de seus binários. Todavia, é importante ressaltar que esses dados são preliminar e, portanto, pode não ser o mais adequado devido à forte interação entre os elementos componentes. Esses resultados torna-se efetivos guias para identificação de composições promissoras que devem ser investigadas experimentalmente. Inicialmente, era necessário o estudo de uma grande quantidade de ligas e a realização de inúmeros experimentos para determinar um diagrama de fases [87].

Além disso, as propriedades termodinâmicas de todas as fases permitem calcular os fatores termodinâmicos para avaliar os coeficientes de difusão para um sistema multicomponente (quando as mobilidades das espécies difusoras são conhecidas). As funções da energia livre de Gibbs das fases, também, podem ser usadas para calcular a força motriz da cinética de transformação de fase, o que possibilita a modelagem da microestrutura, considerando que os parâmetros de processamento são conhecidos. Como a microestrutura dos materiais determinam as propriedades mecânicas, consequentemente, é possível inclusive o esboço de um novo produto [87, 89].

O presente trabalho abordará o desenvolvimento de ligas utilizando a termodinâmica computacional, através da técnica CALPHAD presente no software comercial Thermo-Calc[®]. Essa metodologia permite a geração de diferentes diagramas de fase para ligas com variadas composições químicas. Dessa forma, é possível selecionar uma ou mais liga que mediante a simulação irão atender ao escopo esperado do trabalho.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais

O presente estudo foi realizado a partir da fusão de ligas inéditas de zircônio do tipo Zr-Nb com adição de Mn. As composições propostas para as ligas estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química e nomenclatura das ligas estudadas.

Nomenclatura	Composição Química
0,9Nb-0,1Mn	Zr-0,9Nb-0,1Mn
0,8Nb-0,2Mn	Zr-0,8Nb-0,2Mn
0,6Nb-0,4Mn	Zr-0,6Nb-0,4Mn

A Tabela 3.2 apresenta a procedência, forma e pureza das matérias primas utilizadas na fusão dessas ligas. Além disso, é importante ressaltar que o Zr está com baixo teor de háfnio.

Tabela 3.2: Características dos elementos usados na fusão das ligas.

Elemento	Procedência	Formato	Pureza
Zircônio	Doação INB	Britas	>99%
Nióbio	Doação CBMM	Fitas	>99%
Manganês	Doação Gerdau	Britas	>99%

A base da maioria das ligas comerciais é Zr-1Nb, onde propõe-se a substituição do Nb por Mn com intuito de melhorar as propriedades da liga sob influência do hidrogênio. Levando em consideração que um dos pontos mais importantes para a escolha de uma nova liga a ser usada na indústria nuclear é a sua característica de baixa absorção de nêutrons, normalmente, o zircônio é usado como principal elemento para fabricação de varetas combustível, uma vez que o seu valor de absorção de nêutrons é extremamente pequeno. O nióbio, por sua vez, também possui um

baixo valor de absorção de nêutrons. Já o manganês apresenta o maior valor de absorção dentre os três. Por isso, sua fração em massa nas ligas propostas, é a menor. A Tabela 3.3, apresenta o valor de absorção de nêutrons dos principais elementos usados como adição nas Zircalloys.

Tabela 3.3: Absorção de nêutrons dos elementos usados no presente trabalho e nas principais ligas de zircônio. Adaptado de [90].

Elemento	Absorção de nêutrons [barn]
Zircônio	0,02
Nióbio	1,15
Manganês	13,30
Estanho	0,63
Molibdênio	2,48
Ferro	2,56
Cobre	3,78
Cobalto	37,18
Háfnio	104,10

3.2 Métodos

3.2.1 Termodinâmica computacional

Para determinar a composição química das ligas propostas neste trabalho foram feitas simulações computacionais utilizando o software Thermo-Calc[®], através do método CALPHAD.

O software Thermo-Calc[®] está disponível no laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE / UFRJ.

Foram avaliados diversos diagramas de fases simulados para que as composições químicas pudessem ser definidas e as ligas pudessem ser, posteriormente, fundidas. Com a simulação, foi possível identificar as fases formadas e também verificar se a substituição de um elemento por outro causaria a formação de alguma fase deletéria.

Para a geração dos diagramas de fases foi usada as bases de dados TTTI3, TTZR1 e TCFE8, da versão 2017a, além das bases de dados TBIC e PURE5, ambas da versão 5.0.4.75 do Thermo-Calc[®]. Já para o levantamento da curva isopleta a 99% de Zr foi usada a base PURE5 (versão 5.0.4.75 do Thermo-Calc[®]) e para

curvas de resfriamento, foi usada a base de dados TBIC, presentes na versão 2015 α do Thermo-Calc[®]).

Para a predição das curvas de fração volumétrica e raio médio das ligas estudadas, foi usado o módulo adicional ao Thermo-Calc[®] chamado de Prisma. Esse módulo baseia-se na teoria de Langer-Schwartz e na abordagem numérica de Kampmann-Wagner para predições simultâneas de nucleação, crescimento, dissolução e coalescimento de fase e precipitados, sob condições arbitrárias de tratamento térmico em sistemas multi-componentes e multifásicos [89]. No presente trabalho, a simulação foi realizada utilizando as condições de tratamento térmico de temperatura constante à 650°C por 2 horas. Além disso, foi necessário a utilização de duas bases de dados, a base TCFE8 para definição da liga e determinação dos parâmetros termodinâmicos e a base MOBFE3 responsável pela combinação dos dados termodinâmicos e dos coeficientes difusionais da liga.

3.2.2 Fusão das ligas

Para realização da fusão de lingotes de 60 g, foram usados elementos de alta pureza. A quantidade adicionada de cada elemento em cada liga, apresentada na Tabela 3.4, foi determinada pelos seus respectivos percentuais em peso. Para a pesagem de cada um dos elementos foi utilizada a balança analítica modelo Adventurer da OHAVS, de capacidade máxima de 210 g e precisão de 0,001 g, pertencente ao PROPMEC da PEMM / COPPE / UFRJ.

Tabela 3.4: Peso dos elementos utilizados na constituição das ligas.

Liga	Zr [g]	Nb [g]	Mn [g]
0,9Nb-0,1Mn	59,42	0,55	0,06
0,8Nb-0,2Mn	59,49	0,49	0,12
0,6Nb-0,4Mn	59,51	0,36	0,25

A fusão das ligas foi realizada num forno elétrico à arco, modelo AM-VARIO 400 da empresa Bühler (Figura 3.1), que possui um cadinho de cobre resfriado à água. Esse equipamento está disponível no Laboratório de Degradação de Materiais (DEMAT) - PEMM / COPPE / UFRJ. Antes da fusão da liga, se faz necessária uma cuidadosa limpeza de todo o interior da câmara do forno e do cadinho para retirada de possíveis impurezas e contaminantes provenientes de fusões anteriores, seguida da total vedação do sistema e da realização do procedimento de purga (três vezes seguidas), que consiste na inserção de argônio e evacuação da câmara.

Após a limpeza do sistema, é realizado vácuo até 10^{-4} bar. Ainda com o objetivo

de eliminar qualquer teor de oxigênio residual no interior da câmara, antes da fusão da carga é necessária a fusão de uma peça de zircônio puro que serve de captador.

Considerando que a atmosfera no interior do forno deve ser inerte, foi utilizado 200 mbar de pressão de argônio comercial. Para evitar uma grande projeção dos elementos, inicialmente foi utilizada uma baixa corrente elétrica de cerca de 100 A. Conforme os elementos eram fundidos e se agregavam a corrente foi sendo aumentada gradativamente até 160 A.



Figura 3.1: Forno elétrico a arco Bühler AM-VARIO 400.

Todos os lingotes foram resfriados no interior do forno, e ao final desse processo foi feita uma análise visual superficial para garantir que não haviam pedaços de material evidenciando uma falha de homogeneidade local ou a falta da fusão de alguma brita. As dimensões finais do lingote foram de:

Comprimento:	100 mm
Largura:	15 mm
Espessura:	10 mm

3.2.3 Processamento termomecânico

A partir dos lingotes fundidos, as amostras foram submetidas ao processamento termomecânico apresentado no fluxograma da Figura 3.2.

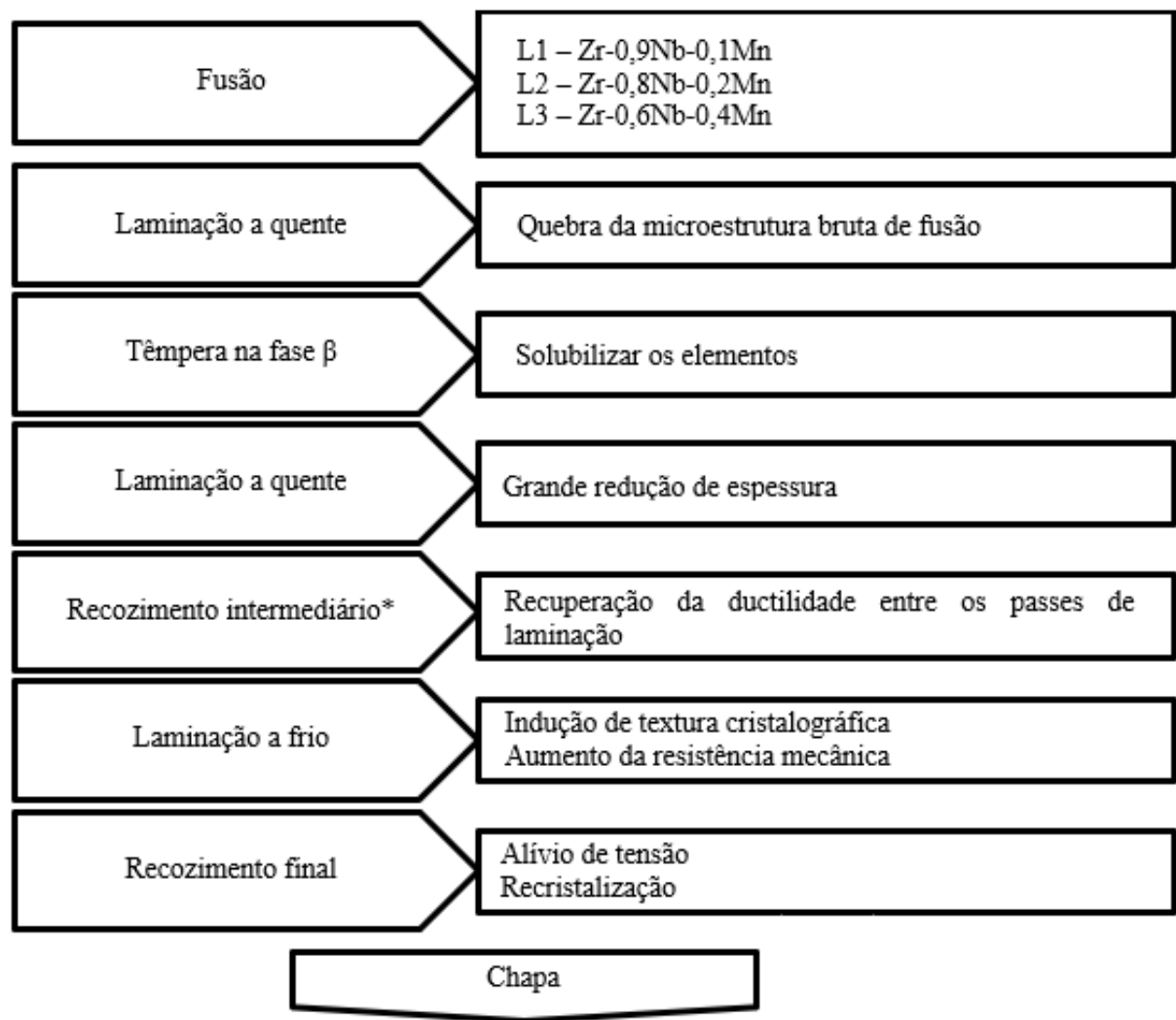


Figura 3.2: Fluxograma da rota de processamento que foi adotada nesse trabalho.

Todas as etapas de laminação foram realizadas no laminador, modelo FENN 150 - HARTFORD, CONN, HORSBURGH e SCOTT disponível no TERMIC (Laboratório de Processamento Termomecânico) do PEMM - COPPE / UFRJ. O forno, modelo Mufla Carbolite, disponível no TERMIC - PEMM - COPPE / UFRJ, foi usado para aquecer as amostras nas operações à quente. Esse forno também foi usado para a realização da têmpera. O processamento de recozimento final foi realizado no forno tubular de três zonas com sistema de vácuo do DEMAT - PEMM - COPPE - UFRJ.

A seguir são descritas as etapas de conformação com mais detalhamento.

Primeira laminação à quente

Objetivando a quebra da microestrutura bruta de fusão, a primeira etapa de

laminação à quente foi realizada em 2 sequências, primeiro 2 passes na direção longitudinal à maior dimensão da peça e segundo, na direção transversal à maior dimensão da peça, de 6 à 7 passes. Para evitar que a amostra oxidasse e para que o gradiente térmico fosse o suficiente para aquecer toda a amostra por igual, foi determinado o tempo de encharque através de simulação utilizando o software DeformTM-3D pertencente ao laboratório PROPMEC-PEMM-COPPE/UFRJ, em um trabalho complementar [91].

Os dois primeiros passes longitudinais à maior dimensão da amostra foram dados com a peça aquecida à uma temperatura de 650°C por 20 minutos, atingindo uma região em que a estrutura cristalográfica é ccc. Foi escolhida uma temperatura mais amena devido ao tempo necessário para o encharque térmico completo do material. Ao final do processo a amostra apresentou 30% de redução.

Os passes subsequentes foram realizados na direção transversal à peça com o objetivo de aumentar a sua largura e garantir a possibilidade de retirada de corpos de prova de geometrias maiores. Para esse processamento mecânico, as peças foram aquecidas por 12 minutos à 950°C. A cada dois passes, todas as amostras eram levadas de volta ao forno e mantidas sob as mesmas condições térmicas e de tempo anteriormente citados. Nessa etapa, a redução total foi de 40%.

Têmpera na fase β

Este processamento é realizado a uma temperatura em que a liga se encontra na fase ccc. Sendo assim, a têmpera consiste no aquecimento da amostra até 1000°C por 10 minutos, seguido de resfriamento rápido em água afim de solubilizar todos os elementos de liga da matriz e controlar a futura distribuição dos finos precipitados de Nb que vão segregar na interface das plaquetas das fases ccc e hc. Esse processamento foi realizado no forno Mufra Carbolite disponível no Laboratório TERMIC - PEMM - COPPE / UFRJ.

Segunda laminação à quente

A segunda laminação realizada foi a laminação à quente, que inicialmente, esperava-se que houvesse uma maior redução. Entretanto, isso não foi possível, por causa da grande redução que fora feita na laminação à quente antes da têmpera na fase β . Nessa etapa, as peças foram aquecidas por 15 minutos à 850°C, também na fase ccc. Foram necessários um total de 4 passes para atingir uma redução final de 64%. A cada 2 passes as amostras retornaram ao forno sobre as mesmas condições de temperatura e tempo supracitados, para garantir as condições desejadas dessa

laminação.

Laminação à frio

Esse processamento foi realizado em temperatura ambiente, com o objetivo de indução da textura cristalina e aumento da resistência mecânica. Pelo fato de existirem apenas três sistemas de deslizamento na estrutura cristalina hc, os passes foram realizado com pequenas deformações para evitar a ruptura das peças. Foram dados 8 passes no material com menor quantidade de Mn (Zr_{0,9}Nb_{0,1}Mn) e 9 passes nas demais amostras (Zr_{0,8}Nb_{0,2}Mn) e (Zr_{0,6}Nb_{0,4}Mn). Ao final desse processamento, a redução total foi de cerca de 23%.

Recozimento

O objetivo do tratamento térmico de recozimento é a recristalização total da liga contendo finos precipitados de nióbio dispersos pela matriz. A temperatura usada foi de 650°C, pois espera-se que nessa temperatura haja a coexistência da fase ccc e hc. O forno foi acoplado a um sistema de vácuo para evitar a oxidação das amostras. Antes do início do tratamento térmico, foi imposto vácuo de -760 atm que foi mantido por cerca de 1 hora para garantir a eliminação de impurezas. Em seguida, o sistema foi aquecido a taxa de aproximadamente 21°C/min e permaneceu na temperatura desejada por 1 hora e 15 minutos. Por fim, o forno foi desligado e a amostra resfriada em seu interior. Estima-se que após o desligamento do forno a amostra ainda permaneça em uma região de coexistência das fases $\alpha+\beta$ por cerca de 45 minutos.

3.2.4 Hidrogenação Gasosa

Este procedimento foi realizado para carregar as amostras com hidrogênio para os testes de espectroscopia de dessorção térmica (TDS). A primeira etapa consiste na preparação das amostras, que foram lixadas para a retirada do óxido superficial (granulometria de 100 até 1200 MESH) e depois hidrogenadas em uma autoclave por 48 horas a 320°C sobre 10 bar de pressão de hidrogênio (simulando condições reais de operação dos reatores do tipo PWR), com o objetivo de saturar as amostras de hidrogênio e garantir a medição da dessorção de H⁺ durante o TDS. Para tal, foi usado um forno tubular de três zonas com sistema de vácuo do Laboratório DEMAT - PEMM / COPPE / UFRJ.

Após a hidrogenação as amostras foram preparadas para retirada de óxidos superficiais e impurezas através de um leve lixamento utilizando lixas de granulometria 1200 e 2500 MESH, seguida de limpeza superficial com álcool etílico. Tal procedimento foi realizado no menor espaço de tempo possível para garantir que houvesse perda considerável de H.

3.2.5 Espectroscopia de dessorção térmica (TDS)

A espectroscopia de dessorção térmica (TDS - *Thermal Desorption Spectroscopy*) é uma técnica utilizada para caracterizar os sítios aprisionadores de hidrogênio em função das energias de ativação, bem como para determinar a quantidade de hidrogênio liberada destes sítios em uma dada temperatura. Contudo, segundo a literatura [79], o TDS também pode ser usado no modo isotérmico para determinar o coeficiente de difusão do hidrogênio. Portanto, para as amostras que formarem uma frente de hidretos que impedem a determinação do coeficiente de difusão através da técnica de permeação gasosa, é possível determinar os parâmetros difusivos, fazendo a integral dos picos obtidos, considerando a Equação 2.13.

Nesta técnica, inicialmente, a amostra é colocada dentro de um reator de quartzo e é realizada uma purga com argônio para eliminação de impurezas do sistema, principalmente oxigênio e água. Então, a amostra é submetida a um aquecimento isotérmico, cuja temperatura foi determinada a partir de dados presentes na literatura [7, 68, 92, 93]. Acoplado a este equipamento está um espectrômetro de massa quadrupolar que permite determinar quais elementos são dessorvidos da amostra durante o ensaio. A temperatura, o tempo e o sinal de hidrogênio detectados pelo espectrômetro de massa são registrados por um computador. Esse sinal deve ser normalizado com a massa da amostra, assim é possível construir um gráfico do sinal pelo tempo de ensaio. Nesse trabalho, o teste foi realizado em uma temperatura de 300°C por cerca de 7 horas. O equipamento utilizado para esse ensaio pertence ao PROPMEC - PEMM - COPPE / UFRJ e está ilustrado na Figura 3.3.



Figura 3.3: Fotografia do equipamento de TDS utilizado no presente trabalho.

A temperatura de 300°C foi determinada, segundo os estudos de Azambuja [92] para uma liga comercial e Silva [68] para a liga Zr-1Nb todas tratadas termicamente, os picos de TDS referentes ao hidreto e ao precipitado começam a se formar em cerca de 320°C . Já Ribeiro [7], observou nos ensaios de calorimetria diferencial de varredura que o pico de dissociação do hidreto ocorre em cerca de 355°C . Mediante esses resultados é esperado que o TDS isotérmico à 300°C seja capaz de capturar o sinal do hidrogênio difusível sem que haja dissociação dos hidretos, tal fato foi confirmado pela MO subsequente ao TDS. Sabe-se que o pico desse ensaio não será uma gaussiana perfeita, uma vez que no interior do material ainda existirá sítios aprisionadores parcialmente ou não ativados responsáveis pela constante liberação de H.

Baseada nos estudos de Boes e Zuchner [94], foi utilizada a metodologia de determinação do coeficiente de difusão através do ponto de inflexão (t_i) das curvas de integral do TDS, conforme mostra a Figura 3.4 e a Equação 3.1.

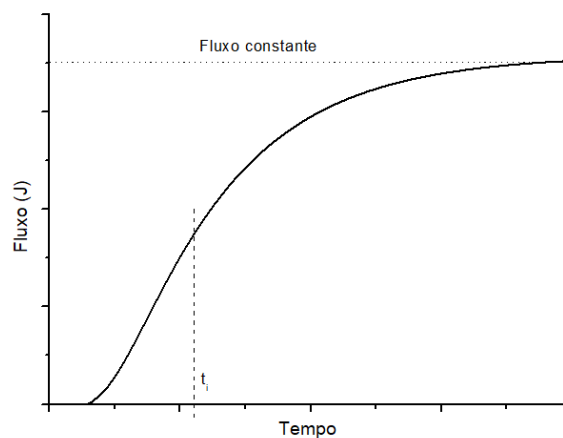


Figura 3.4: Exemplo de curva de permeação para determinação do ponto de inflexão. Adaptado de [94].

$$t_i = \frac{\ln(16)l^2}{3\pi^2 D} \quad (3.1)$$

3.2.6 Caracterização microestrutural

Microscopia ótica (MO)

A MO foi utilizada para a observação da orientação e da distribuição dos hidretos formados após a hidrogenação gasosa. O microscópio utilizado para a obtenção das imagens foi o modelo Olympus BX60M (Câmera Sony CCD-IRIS), instalado no Laboratório de Microscopia Ótica pertencente ao PEMM - COPPE / UFRJ.

Para observação dos hidretos, foi analisada a região transversal à permeação de hidrogênio, por isso, as amostras foram cortadas no Isomet, equipamento que pertence ao PROPEMC - PEMM - COPPE / UFRJ, utilizando um disco diamantado. Após o corte as amostras foram embutidas e lixadas com uma sequência de lixas com granulometrias de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 MESH. As amostras foram polidas com solução de 10% de ácido oxálico.

Contagem dos hidretos

A quantificação dos hidretos foi realizada com intuito de avaliar comparativamente a quantidade de hidretos observados nas ligas hidrogenadas por 48 horas, que passaram por ensaio de TDS, e relacionar com as simulações computacionais, parâmetros difusionais e com dados presentes na literatura. Para tal, foram tomadas 3 micrografias obtidas por MO, em aumento de 100x. O método de quantificação utilizado foi uma adaptação ao método manual de contagem de pontos apresentada pela norma ASTM/E0562-11, onde foi disposta sobre as imagens uma grade composta por linhas equidistantes na horizontal e na vertical, de modo a formarem uma matriz de 50 mm x 50 mm, com cerca de 300 pontos. Através da Equação 3.2, dividindo o número de pontos que interceptam os hidretos (P_i), pelo número total de pontos formado pela grade inserida na imagem (P_n), é possível determinar a quantidade de hidretos na amostra.

$$\%hidreto = \frac{P_i}{P_n} \quad (3.2)$$

Para determinação do tamanho médio dos hidretos, foi utilizado o software de acesso livre ImageJ e as imagens utilizadas, para essa determinação, foram obtidas

através de microscopia ótica. Para obter a informação de tamanho médio dos hidretos, o software é calibrado utilizando como base a escala presente nas imagens de microscopia ótica. Em seguida, são desenhadas barras sobre cada hidreto e através da média do tamanho de todas as barras é possível obter o tamanho médio de hidretos.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Termodinâmica computacional

A literatura aponta que as ligas de zircônio mais modernas e que possuem as melhores propriedades para utilização nos reatores do tipo PWR têm até 1,2% de elemento de liga [6, 95], sendo assim, optou-se pela utilização de no máximo 1% de elemento de liga, sendo a base deste trabalho a liga Zr-1Nb. No estudo de Ribeiro [69], foi observado que o Mn pode retardar a absorção de H e aumentar a conformabilidade das ligas de Zr, sem alterar sua resistência à corrosão. Portanto, optou-se pela adição de 1% deste elemento de liga. Para a avaliação da quantidade de Nb e Mn e a análise da interação desses elementos entre si e com a matriz, foram feitas simulações computacionais de diagramas de fases e curvas de resfriamento.

Para compreender a interação do Mn com os demais elementos (Zr e Nb) e sua solubilidade na matriz de Zr, foi realizado um estudo baseado em simulação computacional de diagramas de fase binários de Zr-Mn e Nb-Mn e a avaliação da solubilidade conforme prevê as regras de Hume-Rothery, para determinação da probabilidade desses compostos permanecerem em solução sólida ou precipitarem. Para avaliar a influência da adição de Mn na liga Zr-1Nb, foi realizada a análise de uma isopleta da liga 99Zr-XNb-YMn adicionando Mn em detrimento do Nb. A análise das temperaturas de formação das fases, que determinam as condições de processamento, foram avaliadas pelas curvas de resfriamento de cada liga. Para a avaliação do raio médio e fração volumétrica dos precipitados de Nb- β as simulações foram realizadas através do prisma. Estas informações são utilizados na discussão a respeito da microestrutura da liga e influencia de formação dos hidretos.

Para a avaliação de miscibilidade dos elementos químicos são apresentados na Tabela 4.1 [65] os valores de raio atômico, valência e o tipo de estrutura cristalina para o Zr, Nb e Mn.

Tabela 4.1: Parâmetros para análise da solubilidade baseada nas regras de Hume-Rothry [1].

Elemento químico	Raio atômico (Å)	Valência	Estrutura Cristalina
Zircônio	1,60	4+	hc
Manganês	1,35	2+	ccc
Nióbio	1,46	3+	ccc

Como disposto na Tabela 4.1, a diferença de raio atômico entre o Zr e o Mn é superior à 15% (aproximadamente de 17%) e a diferença de valência entre eles é de +2, além disso, suas estruturas cristalinas são distintas. Portanto, é esperado que a miscibilidade desses elementos não seja tão efetiva como a miscibilidade do Mn no Nb, uma vez que a diferença de raio atômico entre o Nb e o Mn é inferior à 15% (aproximadamente 8%), suas valências diferem de +1 e ambos os elementos possuem a mesma estrutura cristalina (ccc). É esperado que o Mn e o Nb permaneçam em solução sólida entre eles e que ambos precipitem na matriz de Zr. Essa avaliação é melhor fundamentada através dos diagramas binários que são apresentados a seguir.

A Figura 4.1 apresenta o diagrama de fase Zr-Mn obtido por simulação computacional. É possível verificar a existência das fases hc, ccc e fase de laves. As estruturas cristalinas destas fases estão ilustradas na Figura 4.2, onde o Zr é representado pelos átomos de cor verde e o Mn pelos átomos em vermelho.

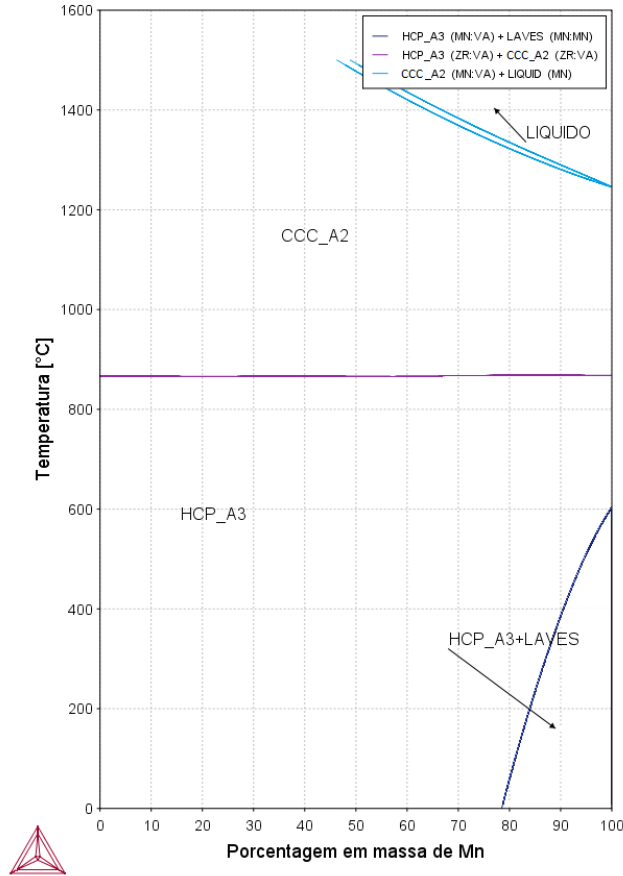


Figura 4.1: Diagrama de fase Zr-Mn (base usada: TTI3).

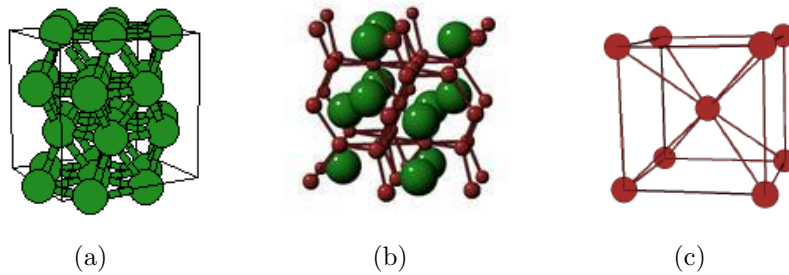


Figura 4.2: Ilustração esquemática das estruturas cristalinas presentes no diagrama de fase ZrMn; (a) HCP-A3, hexagonal compacta; (b) C14-MN2ZR, do tipo Mn_2Zr , (c) CCC-A2, cúbico de corpo centrado. Adaptado de [96].

É possível observar no diagrama de fases que em temperaturas inferiores à $600^{\circ}C$ e 80% m de Mn há a formação de uma região de coexistência da fase hc e da fase laves do tipo C14 MN_2ZR (cujas estruturas estão ilustrada na Figura 4.2). A formação de fase laves é indesejada, entretanto, neste trabalho, é esperado que essa fase não precipite em função do baixo teor de Mn adicionado, além disso, com base na literatura, não há evidências de sua formação em trabalhos como o desenvolvido por Ribeiro

[69] e por Gabriel [91]. É possível observar, tanto no diagrama Zr-Mn quanto no diagrama do Zr-Nb (apresentado na Figura 2.9), que em aproximadamente 870°C há a transformação alotrópica da fase ccc na fase hc. No diagrama de fase Zr-Mn, a largura da região de coexistência dessas fases é extremamente fina, tal fato pode ser justificado pela baixa miscibilidade dos dois elementos, baseada nas regras de Hume-Rothery.

A Figura 4.3 apresenta o diagrama de fases Nb-Mn obtido por simulação computacional, no qual é possível verificar a existência de diferentes fases cúbicas (ccc, cbcc e cúbica) características do Mn. As estruturas cristalinas destas fases estão ilustradas na Figura 4.4, onde o Mn é representado pelos átomos em azul e o Nb pelos átomos em vermelho.

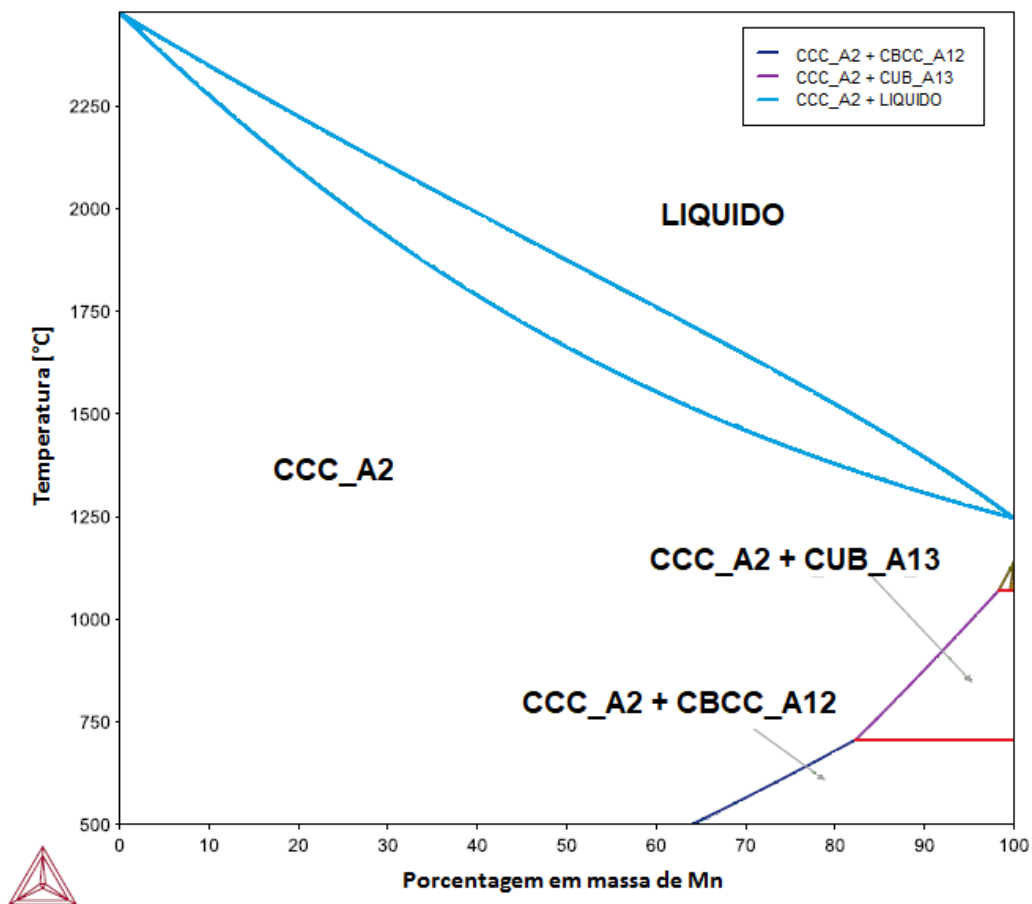


Figura 4.3: Diagrama de fase Nb-Mn (base usada:TBIC).

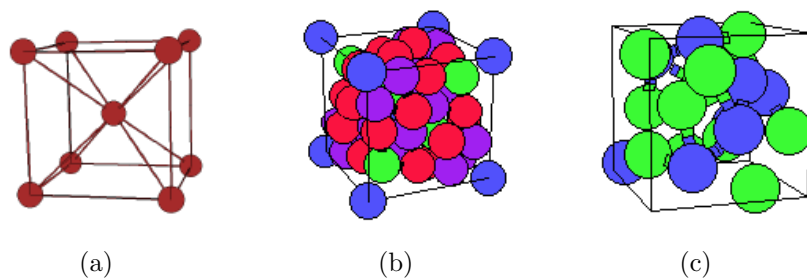
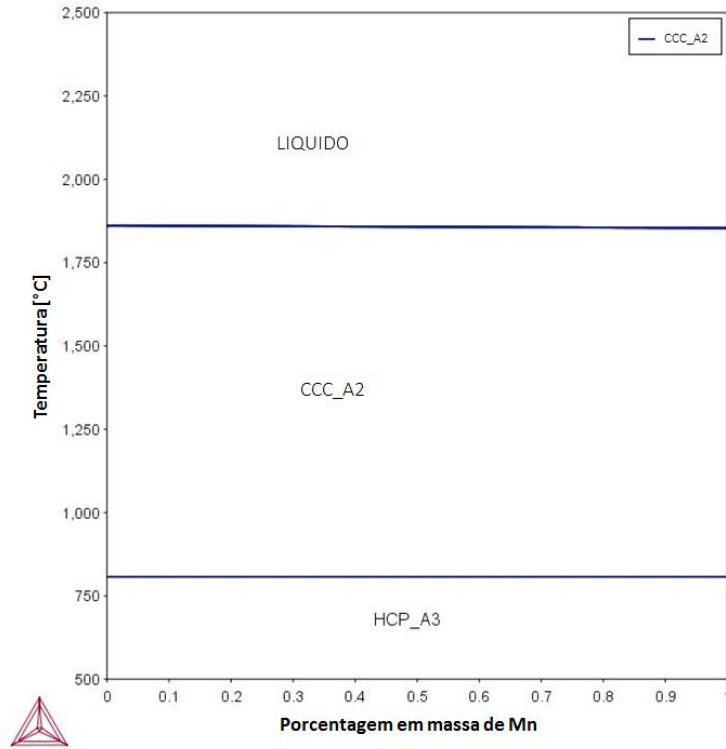


Figura 4.4: Estruturas cristalinas presentes no diagrama de fase Nb-Mn; (a) BCC-A2, cúbico de corpo centrado; (b) CBCC-A12, do tipo α -Mn; (c) CUB-A13 do tipo β -Mn. Adaptado de [97].

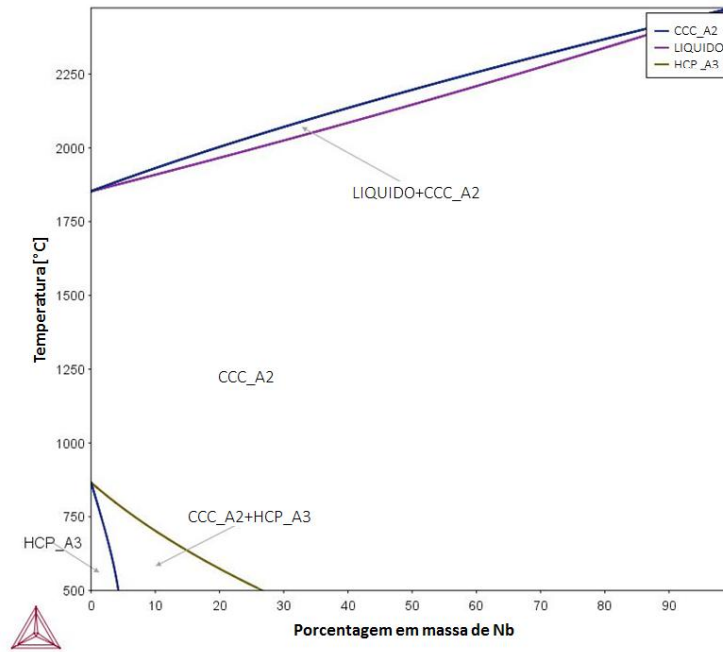
Como o Nb e o Mn obedecem os parâmetros da lei de Hume-Rothery, é esperada uma maior miscibilidade entre eles, o que justifica a existência de uma larga região de estrutura ccc sem a precipitação de fases, como mostra o diagrama de fases da Figura 4.3. Somente com adições de mais de 60% de Mn e temperaturas acima de 1250°C começa a haver a formação de regiões de coexistência das fase ccc e compostos cúbicos característicos do Mn, cujas estruturas estão ilustrada na Figura 4.4.

A seguir são apresentadas discussões e simulações completares que foram utilizadas para a determinação da composição química da liga.

A interação do Nb-Mn com matriz de Zr e a avaliação da substituição do Nb pelo Mn foi investigada a partir da modelagem do gráfico de isopletras, que é apresentado na Figura 4.5. Esse diagrama consiste na fixação de composição de 99% de Zr e na variação e substituição de um elemento pelo outro. O objetivo é verificar se há a formação de fases com a adição de um elemento em detrimento do outro.



(a)



(b)

Figura 4.5: Isopleta em 99%Zr e substituindo de um elemento de liga em detrimento do outro, ambos utilizando a base PURE5; (a) Nb substituído pelo Mn; (b) Mn substituído pelo Nb.

A Figura 4.5 (a), trata-se da substituição do Nb pelo Mn. É importante obser-

var que a abscissa dessa curva varia de 0 à 1% em massa de Mn, pois objetivava-se a avaliação específica dessa região. É possível verificar que na solidificação ocorre a formação da fase ccc e a transformação para a fase hc ocorre em temperaturas inferiores a 810°C, ambas as regiões são estáveis, como esperado, portanto não há problema em adicionar Nb e Mn. Já a Figura 4.5 (b), trata-se do Mn sendo substituído pelo Nb, até 100% de Nb. Pode-se observar que em temperaturas inferiores a 850°C há o início da precipitação da fase Nb- β . E em seguida, a partir de 4%, até 27% de Nb há a formação de uma região bifásica ccc e hc.

Fazendo um paralelo entre o estudo de Akaden [66], que avalia a adição de Nb-Mn em uma liga Fe-C e o desenvolvimento de Wang [67], que estuda a influencia da adição do Mn em um aço microligado ao Ti, é possível observar que o Mn possui a tendência de se manter como solução sólida na rede e solubilizar o Nb. Os estudos de Ribeiro [7, 69] apontam que não foi identificada a precipitação de fases ricas em Mn, nem a presença de Mn nos precipitados de Nb e não houve o enriquecimento de alguma região específica pelo Mn. Baseado nesse desenvolvimento, nas literaturas supracitadas, na miscibilidade dos elementos, nos diagramas binários e na isopleta, é esperado que o Mn aumente a solubilidade do Nb na matriz e não é esperado a formação de compostos entre os elementos de liga. É inclusivo definir se o Mn irá influenciar a localização preferencial de precipitação da fase Nb- β no interior dos grãos e determinar a localização preferencial desse elemento na liga.

Baseada na revisão bibliográfica apresentada [7, 45, 61, 68], é desejado que a microestrutura possua finos precipitados de Nb- β dispersos no interior dos grãos para a garantia de uma boa resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas e que a adição de Mn retarde a interação do H com a liga. Mas, como exposto por Akaden [66] e Wang [67], a adição de Mn deve ser cautelosa, para que não haja a diminuição da densidade dos precipitados de Nb- β , o que influenciaria negativamente as propriedades de corrosão da liga.

A base para as simulações foi a liga Zr-0,8Nb-0,2Mn, apresentada por Ribeiro [69]. Objetivando as características microestruturais e propriedades supracitadas, evitando a formação de compostos deletérios de Mn e melhorar as propriedades das ligas em meio com H foi decidido que o Nb deveria ter maior porcentagem em massa que o Mn. Dessa forma, a composição química das três ligas estudadas nesse trabalho são: Zr-0,9Nb-0,1Mn; Zr-0,8Nb-0,2Mn e Zr-0,6Nb-0,4Mn.

Pelas curvas de resfriamento (Figura 4.6), é possível observar que a composição com maior porcentagem de Nb irá sofrer a transformação alotrópica em temperatura inferior às demais ligas (em 700°C), isso significa que apesar de ambos os elementos de liga serem estabilizadores da fase β , o Nb é um estabilizador mais eficiente que o Mn.

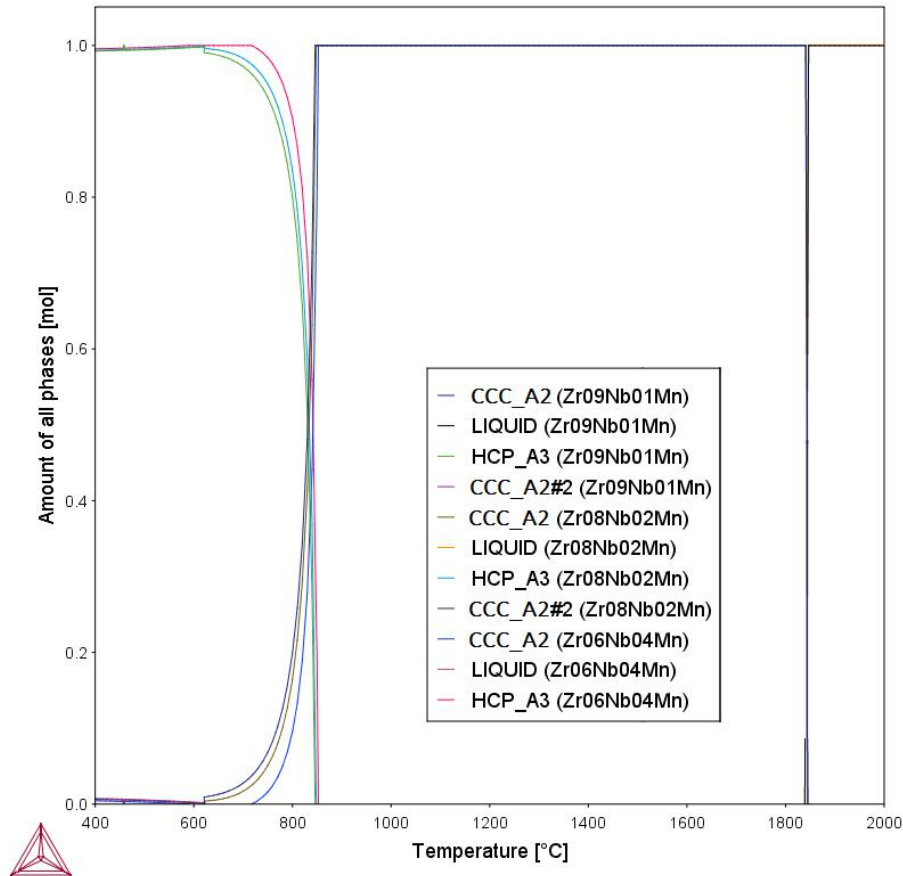


Figura 4.6: Curvas de resfriamento das três ligas propostas no presente trabalho (base usada:TBIC).

As curvas de resfriamento Figura 4.6, mostram que as três ligas iniciam a solidificação em 1830°C e a região de fase ccc permanece até 870°C, quando há a transformação alotrópica para a fase hc, onde inicia a região de coexistência das fases α e β . A partir de 620°C as três ligas possuem estrutura hc.

4.2 Fusão das ligas

A fusão de cada liga foi realizada em uma única etapa, a singular particularidade necessária nesse processo foi a utilização do Mn na forma de brita e uma disposição específica da carga metálica com o objetivo de evitar a projeção e a oxidação do Mn. O estudo de Ribeiro [69], mostra que houve projeção e possível perda do Mn, portanto, a carga metálica foi colocada de forma que esse elemento de liga não entrasse em contato direto com o arco. Para tal, foi colocada uma camada com as menores britas de Zr na base do cadinho, depois foi disposto todo o Mn, seguido de mais uma camada de Zr e as fitas de Nb e, por último, as maiores britas de Zr no

topo da carga.

A fusão da liga nacional ZirBrasil2 foi realizada em duas etapas, devido a diferença de temperatura de fusão dos elementos de liga utilizados [45]. Apesar do nióbio fundir à 2468°C e o manganês à 1246°C , enquanto o zircônio funde à 1852°C , era esperado que não houvesse heterogeneidades na liga. Para tanto, além da utilização de uma voltagem mais amena no início da fusão, as britas de Zr do topo da carga foram fundidas de forma que se difundissem por toda a carga criando uma superfície que impedisse tanto as projeções, como protegesse o Mn da oxidação e evitasse que o Mn volatilizasse antes da fusão do Nb.

Foi necessária a realização de cerca de 5 refusões para a garantia da homogeneidade de toda a carga no lingote e, por fim, os lingotes foram resfriados no interior do forno para evitar a oxidação. Conforme apresentado na Figura 4.7, foi observada uma leve coloração dourada na superfície do lingote que indica a presença de uma fina camada de oxidação, resultante do oxigênio residual existente entre os poros das britas de zircônio.



Figura 4.7: Exemplo de um dos lingotes fundidos nesse trabalho.

Para garantia da homogeneidade das amostras, foram feitos cortes transversais aos lingotes que confirmaram a total fusão das ligas, como mostra a Figura 4.8. Outros estudos sobre ligas de Zr-Nb-Mn [69, 91] e sobre diferentes ligas [98], apresentaram lingotes com a mesma aparência interna e presença superficial de óxido observados neste trabalho. Portanto, a fusão proposta no presente trabalho mostrou-se mais eficiente e simples do que as demais fusão propostas por Oliveira [98], Ribeiro [69] e Gabriel [91] .

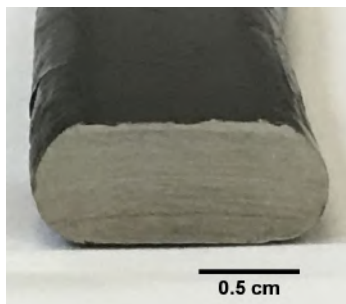


Figura 4.8: Corte transversal ao lingote para comprovação de que a fusão está homogênea por toda espessura do material.

No final dessa etapa os lingotes foram repesados para verificar se ocorreu perda de massa durante o processo, as variações foram inferiores a 1% em todos os lingotes. Esse resultado indica que a metodologia usada para a fusão das ligas propostas é mais eficiente do que a apresentada por Ribeiro [69] para o material Zr-0,8Nb-0,2Mn.

4.3 Processamento termomecânico

O processamento termomecânico foi realizado com o objetivo de obtenção de uma microestrutura totalmente recristalizada, com finos precipitados de Nb- β dispersos no interior dos grãos da fase α . Para tal, foi necessário que o lingote fundido passasse por uma rota de processamento realizada visando reproduzir a rota de fabricação das varetas combustível.

A primeira etapa consistiu na laminação à quente, cuja meta é a quebra da microestrutura bruta de fusão, visando reproduzir a etapa de forjamento à quente que ocorre na fabricação das varetas. Durante as laminações à quente objetiva-se que a microestrutura do material seja ccc ou que haja coexistência das fases hc e ccc, visto que, nestas condições a microestrutura apresentará um maior número de planos de deslizamento. Foi decidido usar a temperatura de 650 °C para evitar uma demasiada oxidação das amostras, pois o tempo necessário para o encharque térmico foi de 20 minutos, o maior tempo que as amostras permaneceram no forno de todo o processamento termomecânico. Quanto a aparência superficial das peças, foi observada uma camada de óxido escura, como mostra a Figura 4.9. Não foram identificadas dificuldades nesse processo, as amostras foram levadas ao forno quando apresentavam resistência à laminação, como o objetivo de manutenção da temperatura, garantindo a permanência na região microestrutural desejada. Dessa forma, ao final dessa etapa não foram observadas trincas na lateral da peça, como mostra a Figura 4.9. A redução percentual de espessura neste processo foi de cerca de 30%.



Figura 4.9: Aspecto superficial da amostra laminada a quente após redução de 30% na direção longitudinal à peça.

Ainda na etapa de primeira laminação à quente, as amostras foram laminadas na direção transversal ao comprimento da peça, esse alargamento foi realizado com o intuito de aumentar a superfície das amostras para a obtenção de uma maior quantidade de corpos de prova. A temperatura utilizada foi de 950° mas, o tempo de encharque foi reduzido para 12 minutos. A estrutura cristalina nessa condição é ccc, segundo a simulação. Quanto a aparência superficial das peças, foram observadas duas camadas de óxido, sendo a primeira extremamente fina avermelhada e quebradiça, enquanto a segunda é branca e possui aparência de pó 4.10. Também não houve dificuldade nesse processo, pois o procedimento para manutenção da temperatura usado foi o mesmo da etapa anterior. Logo, as amostras não apresentaram trincas nas laterais da peça como mostra a Figura 4.10 A redução percentual de espessura neste processo foi de aproximadamente 40%.



Figura 4.10: Aspecto superficial da amostra laminada a quente após redução de 40% na direção transversal à peça.

O estudo de Banerjee e Mukhopadhyay [5] indica que deste primeiro processamento a liga Zr-1Nb deve estar, preferencialmente, na região de coexistência das fases hc e ccc ou na região de fase ccc. Com base no resultado da simulação das curvas de resfriamento, a região de coexistência das fases hc e ccc ocorrem entre 620 e 870°, logo espera-se que as amostras laminadas longitudinalmente e transversalmente possuam a mesma estrutura cristalina que a proposta pela literatura.

Ao final do processo as amostras possuem aproximadamente 73% de redução, a Tabela 4.2 apresenta as dimensões e reduções total das amostras após essa primeira etapa de laminação.

Tabela 4.2: Dimensão e redução das ligas de zircônio ao final da etapa de primeira de laminação à quente.

Ligas	Esp. Inicial	Esp. Final	Passos	Redução
0,9Nb-0,1Mn	10	2,70	9	73%
0,8Nb-0,2Mn	10	2,74	8	73%
0,6Nb-0,4Mn	10	2,67	8	73%

Assim como apontado por Ribeiro [69], as amostras como maior quantidade de

Mn apresentaram uma maior conformabilidade, pois precisaram de menos passes para a obtenção de uma espessura semelhante à amostra com menor adição de Mn.

Em seguida foi realizada a têmpera na fase β , cujo objetivo é homogeneizar os elementos de liga na matriz. Essa etapa tenta reproduzir a transformação microestrutural que ocorre na têmpera realizada na fabricação das varetas. Segundo a literatura [5, 61], é importante que a têmpera ocorra na fase β . Baseado no diagrama de resfriamento, a têmpera deve ser feita acima de 870°C. Como a temperatura utilizada foi de 1000°C é esperado que a microestrutura seja semelhante à observada na literatura. Não foi observada uma oxidação extrema dessas amostras.

Após esse processo, foi realizada a segunda laminação à quente, cuja meta é controlar a fração das fases ccc e hc e induzir o início da textura, reproduzindo uma microestrutura semelhante à microestrutura da etapa de extrusão que é realizada na fabricação das varetas. Por isso, objetivou-se que a maior redução fosse realizada nessa etapa. Baseado na literatura [5, 63], é desejado que esse processamento seja realizado na região de coexistência das fases α e β , para garantir a indução correta da textura. Segundo a curva de resfriamento, todas as ligas estão nessa região para a faixa de temperaturas entre 620 e 870°C, por isso, foi decidido que a temperatura desse processo fosse de 850°C. Pode-se observar na Figura 4.11 a presença de uma camada de óxido avermelhada sobre a superfície de toda a amostra.



Figura 4.11: Aspecto superficial da amostra laminada à quente após redução de 64%.

O estudo de Tewari e colaboradores[63], prevê que na etapa de extrusão da Zircaloy-4, é extremamente importante que seja respeitada a região de coexistência das fases $\alpha + \beta$ e que a temperatura tenda a ser a mais elevada desse campo para que não ocorra recuperação dinâmica da liga, o que afeta a textura do material final. Acredita-se que as três ligas propostas tem a microestrutura composta, majoritariamente, de grãos de fase hc com grãos de fase ccc entre os grãos hc, todos alongados na direção da laminação, conforme descrito por essa literatura.

Não foi possível a realização de uma maior redução nessa etapa, por causa da espessura das amostras provenientes da primeira etapa de laminação, uma vez que, ainda seria necessária a realização da laminação à frio e a capacidade de aproximação dos rolos de laminação poderia ser insuficiente. Não houve dificuldade durante esse processamento, e não foram observadas trincas na lateral das amostras, conforme apresentado na Figura 4.11. Os valores de redução total obtidos foram de cerca de

64%, conforme apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Dimensão e redução das ligas de zircônio ao final da segunda etapa de laminação a quente.

Ligas	Esp. Inicial	Esp. Final	Passos	Redução
0,9Nb-0,1Mn	2,70	0,96	4	64%
0,8Nb-0,2Mn	2,74	0,95	4	65%
0,6Nb-0,4Mn	2,67	0,97	4	64%

A etapa de laminação a frio é realizada para aumentar a resistência mecânica do material e induzir a textura cristalográfica do material, levando a um alinhamento dos planos basais que ficam paralelos à direção normal da chapa [28]. Esse processo visa reproduzir a microestrutura e a textura cristalográfica presente nas varetas após o passo peregrino. Dessa forma, os hidretos tenderão a se formar ao longo da amostra, o que corresponde à direção circunferencial de uma vareta. Pelo fato da matriz desse material ser hc há a falta de sistemas de deslizamento, tornando esse fator um limitante ao processo. Tendo em vista as considerações supracitadas, essa etapa foi realizada com extrema cautela, mais de um passe foi realizado com o mesmo afastamento dos rolos para evitar que as amostras trincassem. O processo foi considerado satisfatório, conforme já havia sido apontado pela literatura [69]. Pode-se observar (Figura 4.12) poucas e pequenas trincas por toda a lateral das três amostras, e nenhuma delas apresenta uma quantidade consideravelmente superior de trincas quando comparadas umas com as outras.



Figura 4.12: Morfologia da amostra laminada à frio.

A redução obtida nessa etapa foi de cerca de 23%, as dimensões, reduções e a quantidade de passos estão dispostas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Dimensão e redução das ligas de zircônio ao final da etapa de laminação a frio.

Ligas	Esp. Inicial	Esp. Final	Passos	Redução
0,9Nb-0,1Mn	0,96	0,73	19	24,3%
0,8Nb-0,2Mn	0,95	0,74	18	21,8%
0,6Nb-0,4Mn	0,97	0,75	18	22,9%

Para efeito comparativo de cada etapa, do processamento termomecânico e para o melhor discussão, a Tabela 4.5 mostra as reduções os dimensionamentos finais de

cada etapa e a redução total de cada amostra que foi de 93% com espessura média de 0,74 mm.

Tabela 4.5: Redução e dimensionamentos efetivos após cada etapas do processamento termomecânico.

Ligas	Esp. Inicial	Esp. Final	Redução
Redução efetiva de toda laminação à quente			
0,9Nb-0,1Mn	10 mm	0,96 mm	90,4%
0,8Nb-0,2Mn	10 mm	0,95 mm	90,5%
0,6Nb-0,4Mn	10 mm	0,97 mm	90,3%
Redução efetiva de toda laminação a frio			
0,9Nb-0,1Mn	0,96 mm	0,73 mm	24,3%
0,8Nb-0,2Mn	0,95 mm	0,74 mm	21,8%
0,6Nb-0,4Mn	0,97 mm	0,75 mm	22,9%
Redução geral das laminações			
0,9Nb-0,1Mn	10 mm	0,73 mm	93%
0,8Nb-0,2Mn	10 mm	0,74 mm	93%
0,6Nb-0,4Mn	10 mm	0,75 mm	93%

Nos estudos de Ribeiro [69], já havia sido apontado que, apesar de uma rota mais severa, com 80% de laminação à frio, as amostras de Zr-0,8Nb-0,2Mn haviam mantido sua integridade, sem apresentar trincas que comprometessem a peça. Comparando o desempenho no processamento mecânico das ligas desse estudo com o observado por Oliveira [98], cujas as rotas são similares, pode-se indicar que o presente processamento foi bem sucedido. A adição de Mn e Nb para os teores adicionados, permitem a conformação mecânica do material de acordo com a rota proposta nesse trabalho, sem a formação de defeitos que impeçam a utilização do componente. E é possível sugerir que o Mn aumenta a conformabilidade da liga.

Para obtenção da microestrutura final, as condições de tempo e temperatura do processo de tratamento térmico é de extrema importância. A seguir é realizada a discussão e apresentação dessas condições; além da simulação computacional do Prisma para determinação do raio médio e fração volumétrica de cada liga proposta.

4.3.1 Tratamento térmico

O tratamento térmico tem como meta a formação de finos precipitados de Nb- β dispersos pela matriz de Zr que são responsáveis por melhorar a resistência mecânica e a resistência à corrosão, além de influenciar positivamente na adsorção do hidrogênio. Essa etapa visa reproduzir a microestrutura da etapa de recozimento presente no processamento de fabricação das varetas. A literatura aponta que para uma liga Zr-1Nb o recozimento deve ser feito na região de coexistência das fases α e β à temperaturas mais amenas, evitando a oxidação e garantindo que os precipitados sejam finos [61]. Baseada nas curvas de resfriamento, o recozimento de ser realizado entre 620 e 800°C, a temperatura escolhida é de 650°C por 2 horas.

Essa condição foi adotada baseada nos resultados de Ribeiro e colaboradores [7] que ao estudar a liga Zr-0,8Nb-0,2Mn, laminada à frio e tratada termicamente à 750°C por 2 horas, observa que o tamanho dos grãos e dos precipitados são grandes e coalescidos. Já o desenvolvimento de Tian e colaboradores [59] para uma liga Zr1Nb com 70% de deformação que sofre tratamento térmico por 30 minutos à 580°C são observados finos precipitados de Nb- β com uma microestrutura parcialmente recristalizada. Enquanto Oliveira [98], observa que, para uma liga com adição de Mo, sujeita a uma rota de processamento termomecânico similar a deste trabalho e tratada termicamente por 2 horas à 600°C, apresenta microestrutura parcialmente recristalizada com finos precipitados de Nb- β dispersos pela matriz. Considerando que Oliveira [98] adicionou um elemento químico substitucional que ancora e dificulta a movimentação das discordâncias e dos contornos de grãos, e que Tian [59] considera uma material com um único elemento de liga, foi decidido que 2 horas de tratamento térmico seria o suficiente para a recristalização total das ligas propostas. Todavia, como as amostras seriam resfriadas no forno, elas foram mantidas por 1h15 à temperatura constante e 45 minutos em temperatura superior à 500°C. Isso garante que, durante as 2 horas previstas de tratamento térmico, o material estaria na região de coalescimento entre as fases α e β . Como a temperatura escolhida por Ribeiro [7] gerou uma microestrutura coalescida e os demais trabalhos indicaram que uma temperatura de cerca de 600°C garantem um material, ao menos, parcialmente recristalizado, foi escolhida a temperatura de 650°C.

Após o tratamento térmico foi observada a formação de uma fina camada de óxido escuro por toda a superfície das amostras que foi facilmente retirada no lixamento. As amostras permaneceram íntegras, não foi observada a presença de trincas, logo, é possível indicar que esse processamento está de acordo com o previsto pela literatura [45, 98].

Foram realizadas simulações computacionais no software Thermo-Calc[®] com auxílio do módulo Prisma para o levantamento de curvas de raio médio em função do tempo e da fração volumétrica dos precipitados de Nb- β . Esse estudo foi realizado visando futura discussão da influencia desses precipitados de Nb- β para formação

dos hidretos.

Para a construção dessas curvas foram consideradas as condições de tratamento térmico (650°C por 2 horas). As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam as curvas de fração volumétrica e raio médio dos precipitados de Nb- β para cada amostra estudada. Observa-se que para todos os casos, após atingir o raio crítico, os precipitados crescem e coalescem e a fração volumétrica cresce rapidamente até atingir um patamar constante.

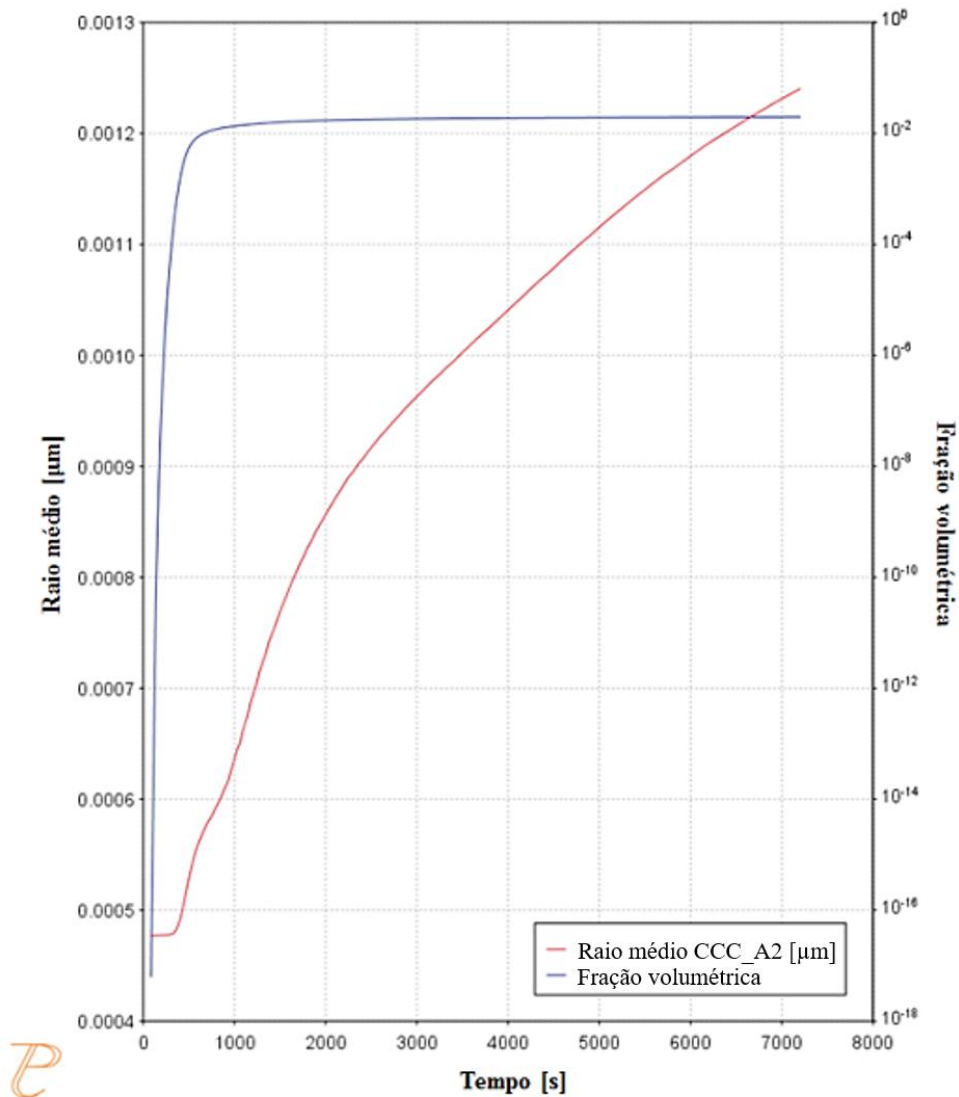


Figura 4.13: Curvas de fração volumétrica e raio médio dos precipitados de Nb- β da liga 0,9Nb0,1Mn (base usada: TCFE8/ MOBFE3).

O raio crítico dos precipitados da liga 0,9Nb-0,1Mn possui 0,5 nm e a precipitação começa após 0,38 milésimos de segundo. Sua fração volumétrica máxima é de 0,02 e após 2 horas de tratamento térmico é esperado que o raio médio dos precipitados seja de 1,24 nm.

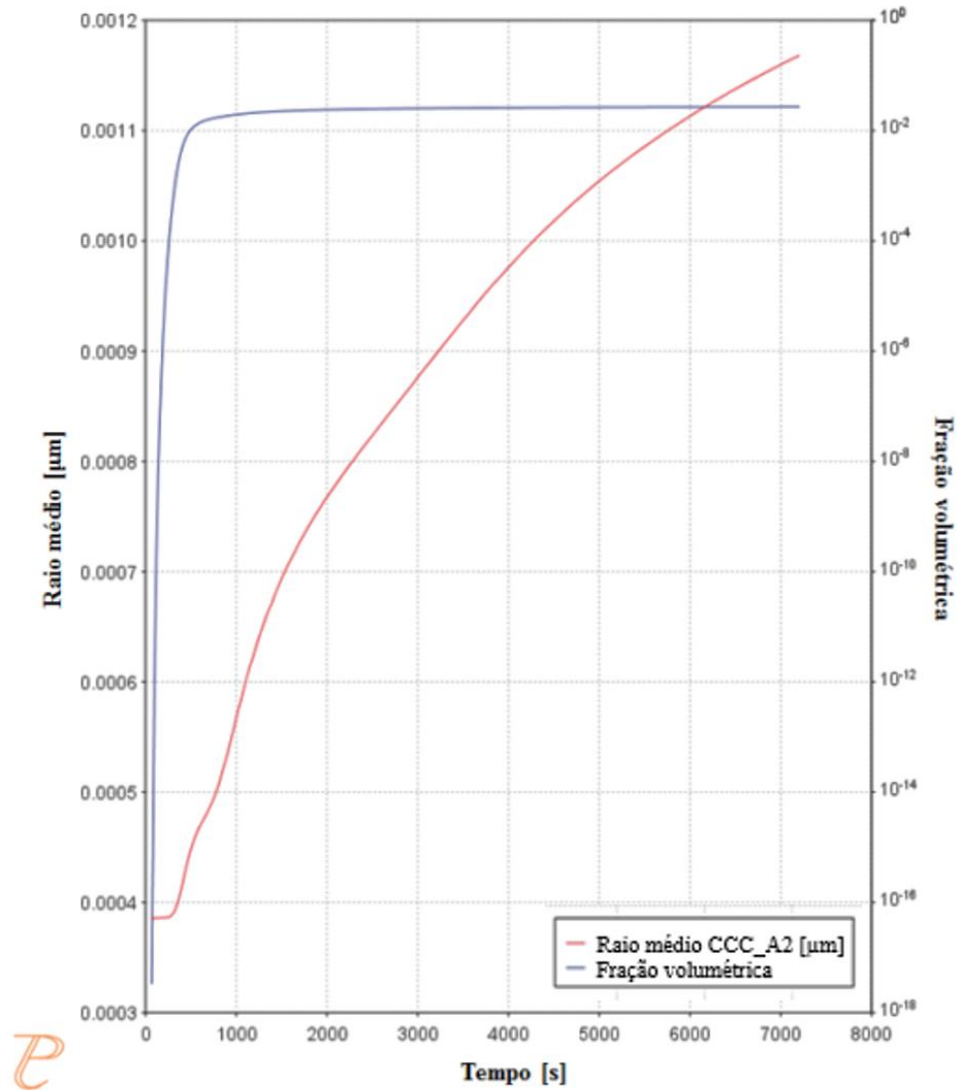


Figura 4.14: Curvas de fração volumétrica e raio médio dos precipitados de Nb- β da liga 0,8Nb0,2Mn (base usada: TCFE8/ MOBFE3).

O raio crítico dos precipitados da liga 0,8Nb-0,2Mn possui 3,68 nm e a precipitação começa após 0,38 milésimos de segundo. Sua fração volumétrica máxima é de 0,03 e após 2 horas de tratamento térmico é esperado que o raio médio dos precipitados seja de 1,17 nm.

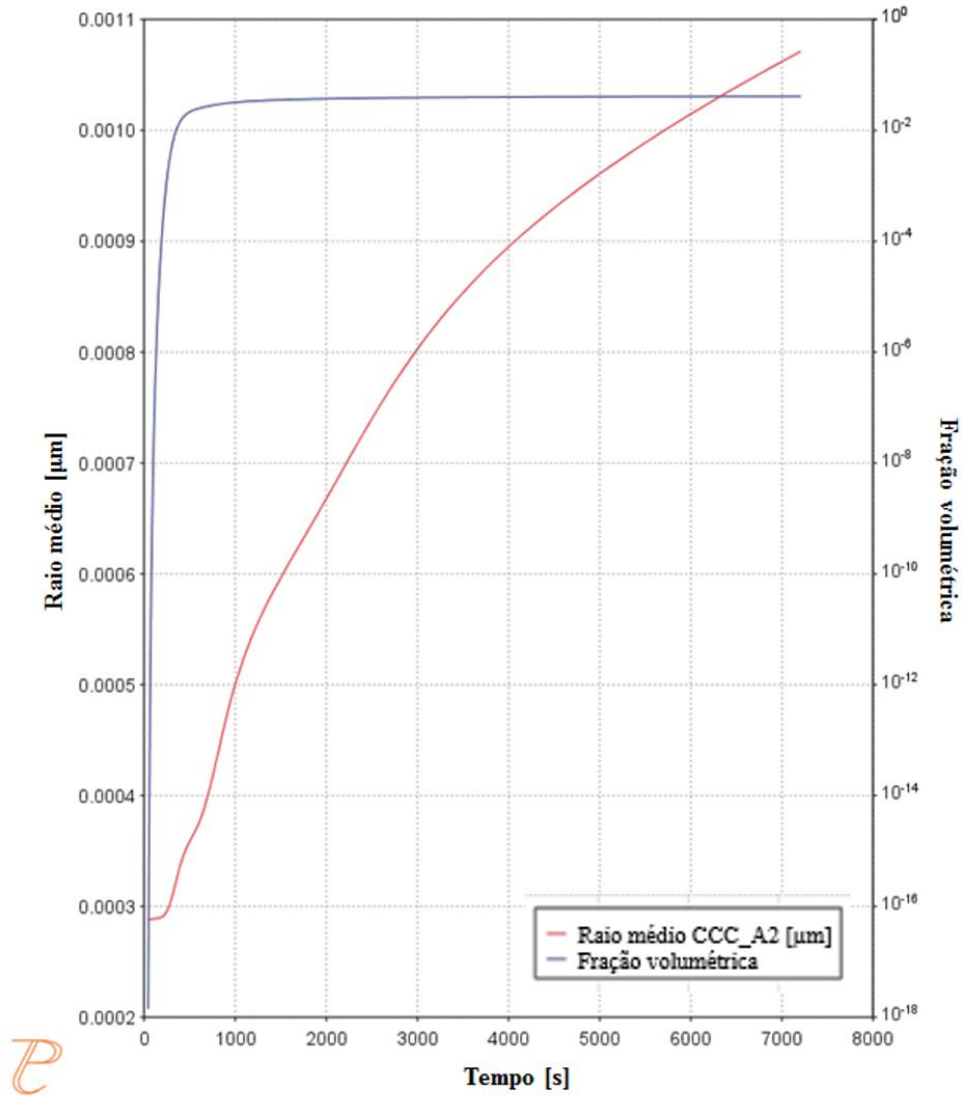


Figura 4.15: Curvas de fração volumétrica e raio médio dos precipitados de Nb- β da liga 0,6Nb0,4Mn (base usada: TCFE8/ MOBFE3).

O raio crítico dos precipitados da liga 0,6Nb-0,4Mn possui 0,3 nm e a precipitação começa após 0,38 milésimos de segundo. Sua fração volumétrica máxima é de 0,04 e após 2 horas de tratamento térmico é esperado que o raio médio dos precipitados seja de 1,07 nm.

A Tabela 4.6 apresenta os valores de raio médio e fração volumétrica de cada liga e as compara com o estudo de Gabriel [91] que estuda a mesma liga e mesma rota de processamento.

Tabela 4.6: Comparação da simulação computacional dos valores de raio médio e fração volumétrica das ligas de Zr-Nb-Mn considerando o recozimento à 650° por 2 horas com os valores de limite de resistência presentes na literatura. [91]

Ligas	Fração Volumétrica	Raio médio (nm)	Limite de resistência [MPa]
0,9Nb-0,1Mn	1,98	1,24	437 ± 16
0,8Nb-0,2Mn	2,71	1,17	455 ± 34
0,6Nb-0,4Mn	4,08	1,07	447 ± 47

A literatura aponta que os precipitados inferiores à 10 nm são responsáveis pelo aumento da resistência mecânica do material [45, 59, 61]. Neogy e colaboradores [61], mostram que o aumento do tempo de recozimento da liga Zr-1Nb, de 1 hora para 4 horas, leva a redução da fração volumétrica dos precipitados e a diminuição de 3 MPa do limite de resistência. Logo, precipitados finos aumentam a resistência mecânica mas, a redução da fração volumétrica destes precipitados diminui a resistência mecânica. Justificando o fato da liga (0,8Nb-0,2Mn) que, possui a melhor relação entre essas grandezas, possuir a maior resistência mecânica. Outra possível justificativa, é a diferença do grau de recristalização de cada amostra.

4.4 Espectroscopia de dessorção térmica - TDS

Os ensaios de TDS foram realizados com o objetivo de determinar os parâmetros difusionais das diferentes ligas propostas, após hidrogenação gasosa. Esta técnica foi escolhida em função do comportamento observado em um estudo anterior [99], onde ligas de Zr-Nb-Mn e Zr-Nb-Cu foram avaliadas por permeação gasosa e apresentaram a formação de uma frente de hidretos. Essa camada de hidretos diminuiu consideravelmente a difusão do hidrogênio nas ligas e impediu a determinação dos parâmetros difusionais, via permeação gasosa.

Sendo assim, ensaio de TDS foi escolhido para a determinação dos parâmetros difusionais pois, segundo a literatura [79], é possível integrar os picos de TDS, gerar as curvas de fluxo de H por tempo e, a partir delas determinar os parâmetros difusionais das ligas. Entretanto, é importante atentar ao fato de que, o pico desse ensaio não será uma gaussiana perfeita uma vez que, no interior do material ainda existem sítios aprisionadores de hidrogênio parcialmente ou não ativados responsáveis pela constante liberação de H da amostra.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram as curvas resultantes do ensaio de TDS da amostra 0,9Nb-0,1Mn, na condição de laminada à frio e recozida e das três ligas

propostas após recozimento. Todas as curvas possuem formatos similares, onde é possível notar a presença de um único pico com uma maior intensidade. Além disso, é possível verificar que a dessorção começa a ocorrer imediatamente após o início do aquecimento.

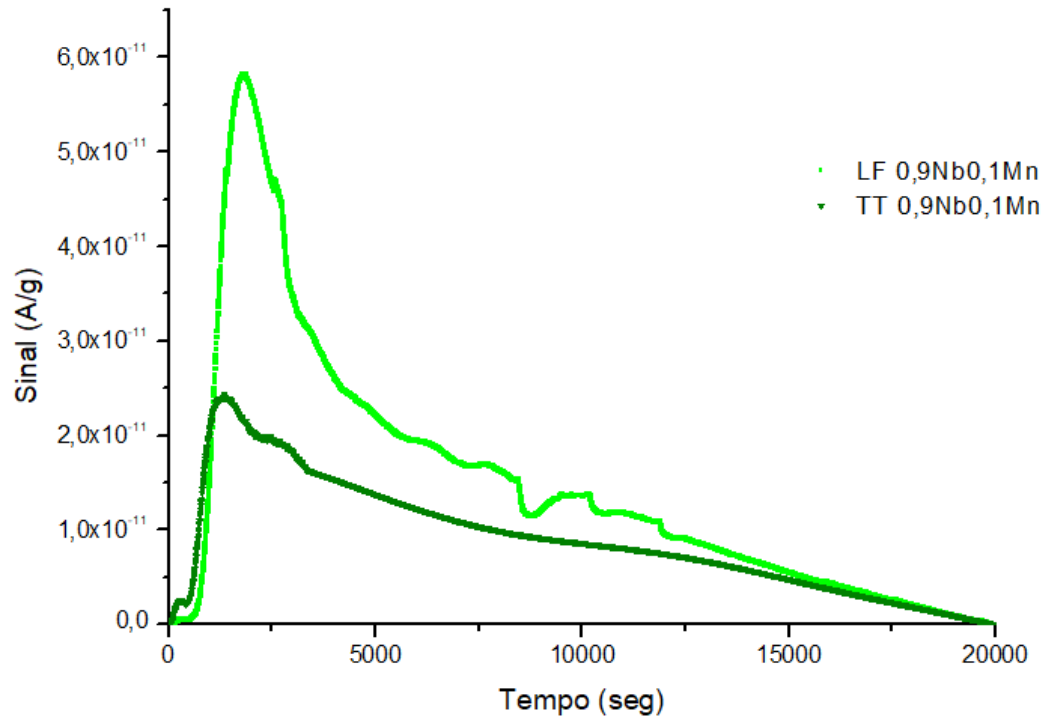


Figura 4.16: TDS das ligas de 0,9Nb-0,1Mn laminadas à frio e tratadas termicamente.

As curvas apresentadas na Figura 4.16 tem por objetivo analisar a interação do hidrogênio para diferentes microestruturas. A amostra laminada à frio apresenta um pico maior do que a tratada termicamente, isso indica que, além dos hidretos, houve a dessorção de uma maior quantidade de hidrogênio nessa amostra proveniente das discordâncias e lacunas. Segundo a literatura, com o aumento da densidade de discordâncias, é necessária uma maior concentração de hidrogênio para saturar os defeitos existentes [72]. Quanto as amostras tratadas termicamente, seu principal sítio aprisionador são os precipitados, uma vez que sua densidade de discordâncias é menor. A literatura aponta que, é necessário menos energia para a liberação do H das discordâncias do que dos precipitados [73]. Portanto, além das discordâncias aumentarem a solubilidade aparente da liga, elas são sítios aprisionadores mais fracos do que os precipitados [73]. Tais fatos justificam o pico da amostra laminada à frio possuir uma intensidade maior do que a recozida.

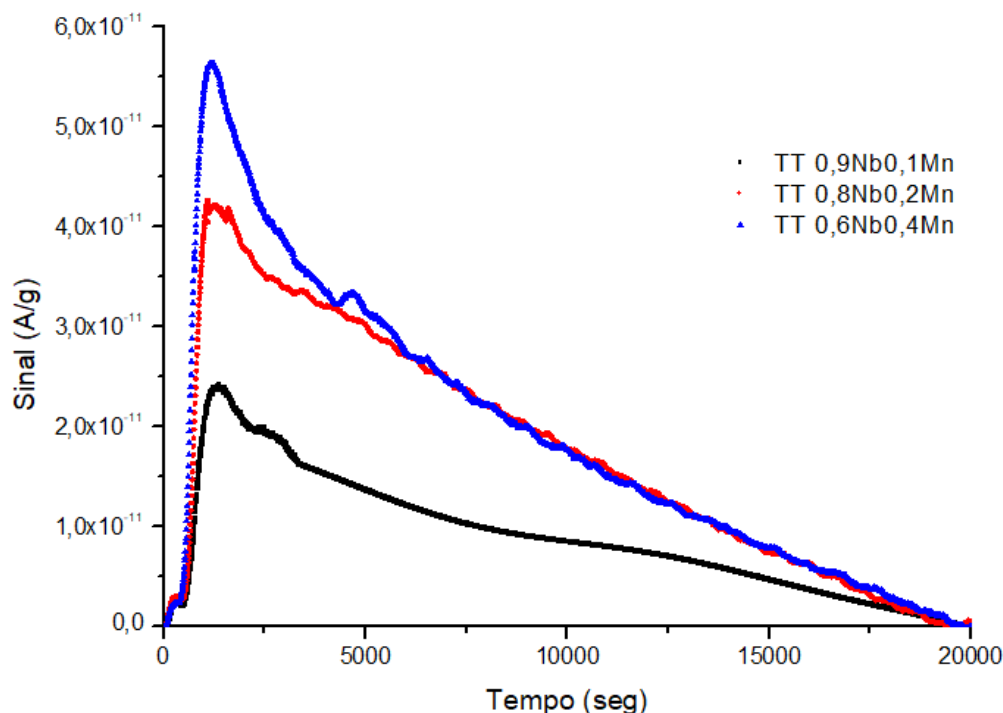


Figura 4.17: TDS das ligas Zr-Nb-Mn tratadas termicamente.

As curvas de TDS das amostras tratadas termicamente estão dispostas no gráfico da Figura 4.17, objetiva-se investigar o comportamento das diferentes ligas propostas sobre influencia do H. Observa-se que quanto maior a quantidade de Mn, maior é a intensidade do pico, portanto, sugere-se que tal comportamento esteja relacionado à adição do elemento de liga. O aumento da quantidade de H desorvido pode ser justificado pelo aumento da fração volumétrica de precipitados associados ao pequeno raio médio dos mesmo, conforme nos resultados de simulação no Prisma, apresentado na Tabela 4.6. Analogamente ao caso das discordâncias na amostra laminada à frio, haverá uma maior quantidade de hidrogênio nesses sítios que são aprisionadores fracos, por isso o pico é mais intenso. Segundo Setoyama e colaboradores [46], por mais que certos elementos químicos influenciem mais evidentemente nas propriedades do material sujeito à interação com o hidrogênio, a simples adição de um elemento gera uma distorção na rede e, consequentemente, influencia o comportamento do material na presença de hidrogênio.

Analisando as considerações de Kirchheim [79], para determinar o coeficiente de difusão das ligas neste trabalho foi feita a integração do pico obtido pelo TDS gerando curvas de fluxo em função do tempo, regidas pelas leis de Fick. Dessa forma, foi possível determinar os parâmetros difusionais das ligas processadas termo mecanicamente.

A Figura 4.18 apresenta a integral da curva de TDS das três amostras. É observado que a liga com menor adição de Mn (0,9Nb-0,1Mn - curva preta) possui

um patamar estacionário mais baixo do que as demais. Esse material possui menor fração volumétrica de precipitados e maior raio médio. Isso significa que seus sítios aprisionadores são preenchidos rapidamente, uma vez que existem menos interfaces, permitindo que o H permeie livremente. Entretanto, como os precipitados possuem estrutura cristalina diferente da matriz, tanto a difusividade de H nestes precipitados quanto a difusividade entre os contornos de fase irá retardar a difusividade de hidrogênio na liga. Para o caso da liga com maior adição de Mn (0,6Nb-0,4Mn - curva azul), é esperado que haja uma maior fração volumétrica de precipitados e estes estejam finamente dispersos pela matriz, logo será necessária uma maior quantidade de hidrogênio para ocupar as interfaces matriz/precipitado. Entretanto, poderá ocorrer uma difusão do tipo curto circuito de H pela interface sem que este permeie pelo interior do precipitado [75]. Quanto à amostra 0,8Nb-0,2Mn (curva vermelha), sua fração volumétrica e raio médio de precipitados são intermediários, logo existem menos interfaces que atuam como sítios aprisionadores de hidrogênio, mas os precipitados existentes são barreiras maiores do que os precipitados da liga 0,6Nb0,4Mn. Pelo fato de existirem diferentes barreiras e sítios aprisionadores em cada amostra, existe uma competição entre os mecanismos de difusividade que irá determinar o quão lenta ou rápida será a difusividade global de hidrogênio na liga.

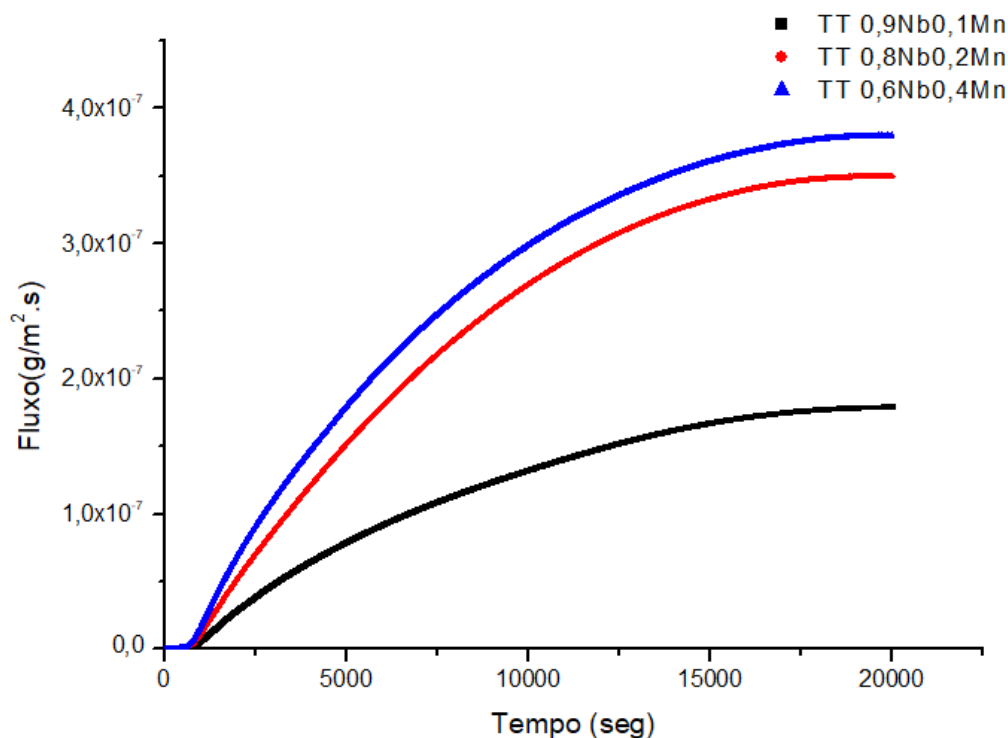


Figura 4.18: TDS das ligas ZrNbMn tratadas termicamente.

Segundo a literatura, o cálculo do coeficiente de difusão é dependente da metodologia experimental utilizada [70]. Esse estudo foi baseado nas considerações expostas

por Kirchheim [79], onde o fluxo (J) está representado na equação 2.13 que é regida pela lei de Fick. Todavia, como o presente estudo é pioneiro, seriam necessárias investigações mais aprofundadas para o desenvolvimento das variáveis presentes no estudo de Kirchheim. Com isso, foi utilizado o desenvolvimento da equação 2.12 para determinar a curva teórica presente nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 em vermelho, já as curvas em preto tratam-se das integrais das curvas de fluxo oriundas do TDS das amostras 0,9Nb-0,1Mn, 0,8Nb-0,2Mn e 0,6Nb-0,4Mn, respectivamente.

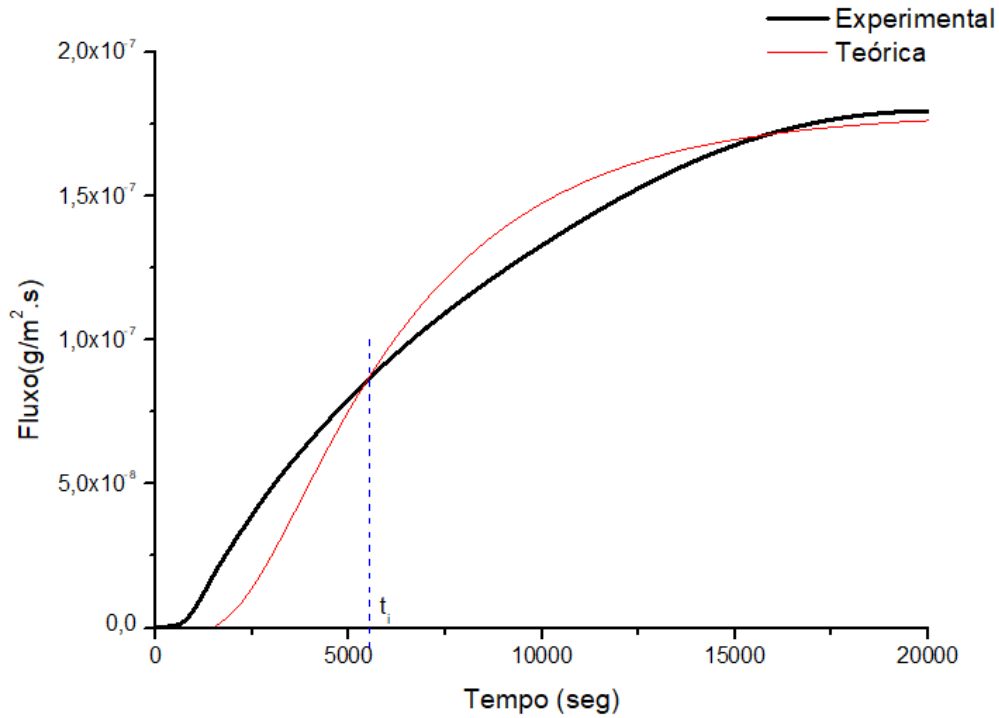


Figura 4.19: Integral da curva de TDS e curva teórica de fluxo de hidrogênio pelo tempo da amostra 0,9Nb-0,1Mn.

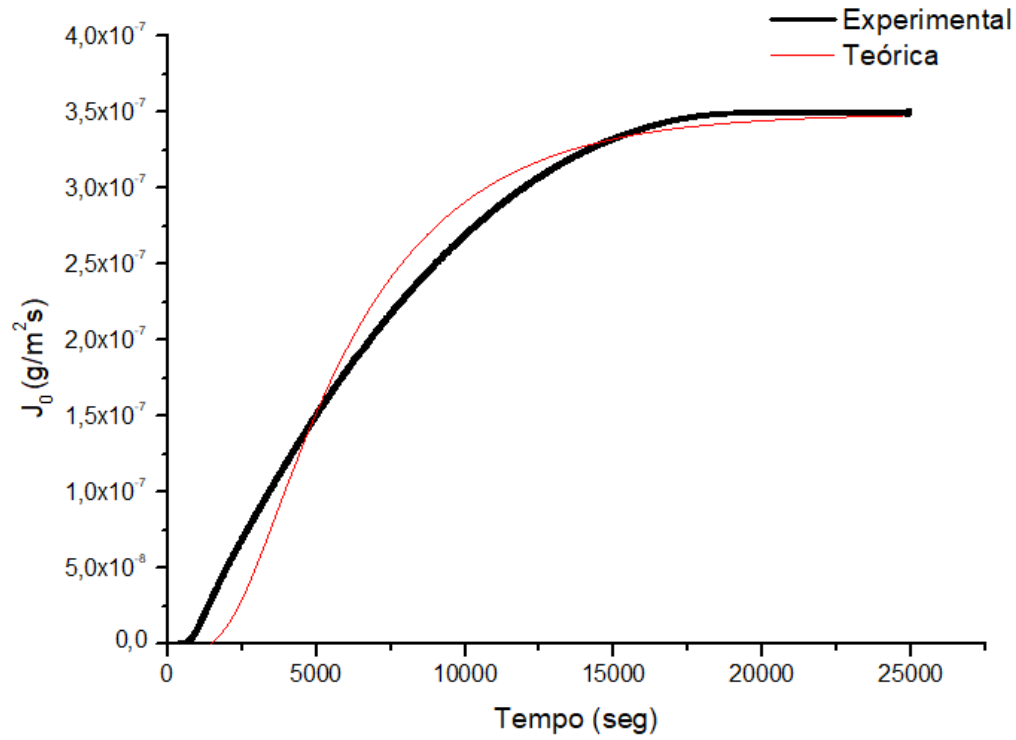


Figura 4.20: Integral da curva de TDS e curva teórica de fluxo de hidrogênio pelo tempo da amostra 0,8N-b0,2Mn.

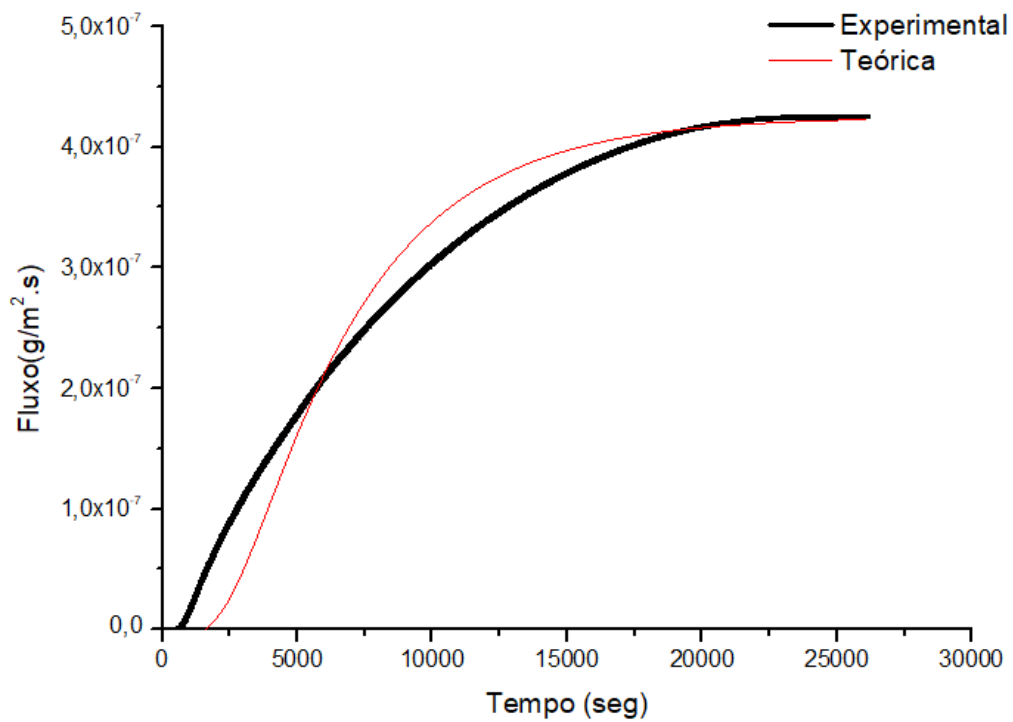


Figura 4.21: Integral da curva de TDS e curva teórica de fluxo de hidrogênio pelo tempo da amostra 0,6Nb-0,4Mn.

Pode-se observar que as curvas não se sobrepõem perfeitamente, isso pode ocorrer por dois motivos: o modelo teórico não prevê os efeitos de aprisionamento ou devido ao curto circuito sofrido pelo hidrogênio difusível, no segundo caso, a histerese corresponde a quantidade de H aprisionado; ou pelo fato da curva experimental ter sido gerada indiretamente a partir da integral de um pico que não é uma gaussiana perfeita. Além disso, pode-se observar que as curvas se cruzam exatamente no ponto de inflexão, por isso é esperado que o coeficiente de difusão determinado pelo t_i seja semelhante à difusividade obtida pela curva teórica.

A Tabela 4.7 apresenta a difusividade obtida por t_i (reta pontilhada em azul representada na Figura 4.19) e pela curva teórica [71].

Tabela 4.7: Coeficientes de difusão experimentais e teóricos das ligas de Zr-Nb-Mn.

Ligas	D_{app}	D_{app}
	experimental ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	teórico($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)
0,9Nb-0,1Mn	$2,6 \pm 0,6$	3,7
0,8Nb-0,2Mn	$3,8 \pm 0,8$	5,1
0,6Nb-0,4Mn	$2,8 \pm 0,7$	4,1
Trabalhos presentes na literatura		
Liga	Difusividade	Referência
Zr-Nb-Mn	$1,8 \cdot 10^{-11}$	[99]
Zr-2,5Nb	$1,13 \cdot 10^{-10}$	[100]
Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe	$2,50 \cdot 10^{-13}$	[68]

Segundo Marchi e colaboradores [71], como o material não é homogêneo e possui sítios aprisionadores (hidretos e precipitados), logo torna-se incorreto afirmar que a difusividade calculada experimentalmente é igual a difusividade real do H que permeia livremente pela rede. Portanto da-se o nome de difusividade aparente (D_{app}) ao coeficiente de difusão calculado pela técnica experimental e condições do material utilizado no presente trabalho.

É possível observar que apesar das difusividades não serem exatamente iguais, as ordens de grandeza e diferença entre elas são as mesmas. Os coeficientes de difusão presentes na literatura e dispostos na Tabela 4.7 foram realizados à 300°C usando técnicas e rotas de processamento diferentes das propostas por este trabalho. Em termos comparativos é possível afirmar que, assim como indicado pela literatura, conforme são adicionados elementos de liga a difusividade diminui [100]. Portanto, os resultados do coeficiente de difusão do presente trabalho estão de acordo com a literatura.

Outro fator importante a se discutir é o fato do ensaio de TDS quantificar o hidrogênio dessorvido do interior da amostra. Ou seja, o fluxo de hidrogênio do

ensaio de permeação gasosa que determina os parâmetros difusionais do hidrogênio difusível, prevê que, inicialmente o material é saturado e só então o H se difunde pela amostra. No caso do TDS, o H já está no interior da amostra que está saturada, mas ao aquecê-la mais de um aprisionador libera H^+ , com isso no próprio interior da amostra o H^+ pode ser recapturado. Portanto é importante atentar ao fato de que esse fenômeno pode variar o coeficiente de difusão das ligas.

A difusividade é influenciada por diversos fatores, principalmente ao tipo de aprisionadores presente no material que está diretamente relacionada a sua microestrutura. No caso das três ligas propostas é esperado que seus sítios aprisionadores e suas microestruturas sejam semelhantes, isso justifica os coeficiente de difusão serem tão próximos. Portanto, é necessária a avaliação da microestrutura das amostras via MET para a confirmação dessas suposições.

A Tabela 4.8 apresenta os valores de solubilidade, permeabilidade e os resultados de simulação computacional de fração volumétrica e raio médio de precipitados realizados no software prisma. Esses resultados estão dispostos juntos, com a finalidade de tornar as discussões mais eficiente.

Tabela 4.8: Solubilidade, permeabilidade calculadas e os resultados de simulação computacional das ligas de Zr-Nb-Mn.

Ligas	Solubilidade (m³)	Permeabilidade (g/m.s)	Fração Volumétrica	Raio médio (nm)
0,9Nb0,1Mn	26,71	6,98 ⁻¹¹	1,98	1,24
0,8Nb0,2Mn	41,34	1,57 ⁻¹⁰	2,71	1,17
0,6Nb0,4Mn	52,30	1,48 ⁻¹⁰	4,08	1,07

A permeabilidade está relacionada ao fluxo máximo (J_{∞}) de hidrogênio que permeou pela espessura da amostra. No presente trabalho, após o pico do TDS o sinal não chegará ao zero, porque o teste foi realizado à uma temperatura e tempo que são insuficientes para a liberação de todo hidrogênio da liga. Logo, tanto o patamar constante (J_{∞}) como a permeabilidade de todas as curvas são usadas apenas para efeito comparativo. As permeabilidades das amostras 0,8Nb-0,2Mn e 0,6Nb-0,4Mn podem ser consideradas iguais, sua ordem de grandeza é de $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, enquanto que o valor da amostra 0,9Nb-Mn0,1 é da ordem de $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Comparando-se os valores obtidos de solubilidade, observa-se que a liga 0,6Nb-0,4Mn possui a maior solubilidade; uma vez que ela detém o maior volume de precipitados finamente dispersos pela matriz que atuam como locais de estocagem ou barreiras para o hidrogênio. Já o material com 0,9Nb-0,1Mn possui um menor volume de precipitados, logo o H terá mais facilidade de permear pela matriz e menos interfaces aprisionadoras. Enquanto que a liga 0,8Nb-0,2Mn possui um volume in-

intermediário de precipitados com raio médio muito próximo ao da liga 0,9Nb-0,1Mn, por isso sua permeabilidade é mediana.

4.5 Caracterização microestrutural dos hidretos

Após os ensaios de TDS as amostras foram embutidas e preparadas com o intuito de se observar a morfologia e orientação dos hidretos via microscopia ótica e para avaliação da quantidade e tamanho médio dos hidretos.

Pode-se observar nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24, que todas as amostras tratadas termicamente apresentam os hidretos, majoritariamente, alinhados na direção normal à direção de laminação, o que sugere que as ligas sofrem recuperação ou recristalização parcial.

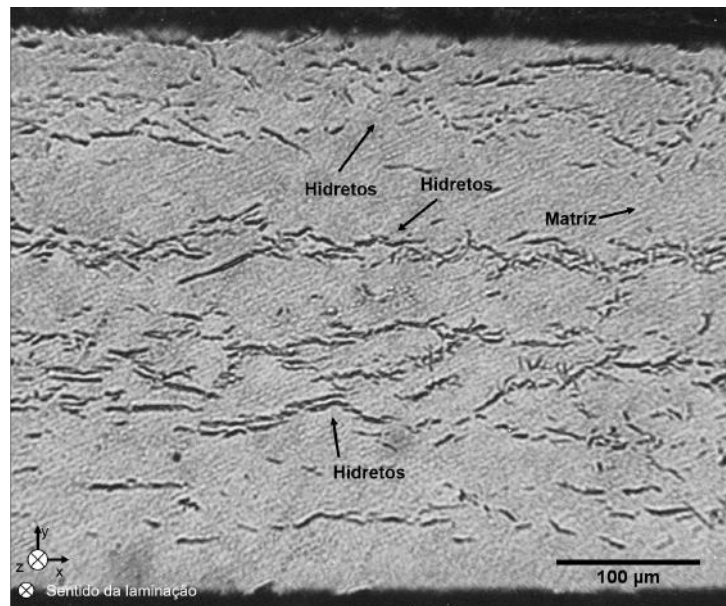


Figura 4.22: Microscopia ótica das ligas 0,9Nb-0,1Mn, ilustrando a morfologia e direcionalidade dos hidretos.

Na Figura 4.22, pode-se observar que, apesar do tamanho médio dos hidretos ser o menor, eles estão majoritariamente alinhados e acumulados em regiões bem determinadas. Nas bordas são mais curtos, enquanto no interior são maiores e mais ramificados. Por mais que, na superfície da amostra, não seja observada uma camada compacta de hidretos, é possível verificar uma tendência à sua formação nessa região.

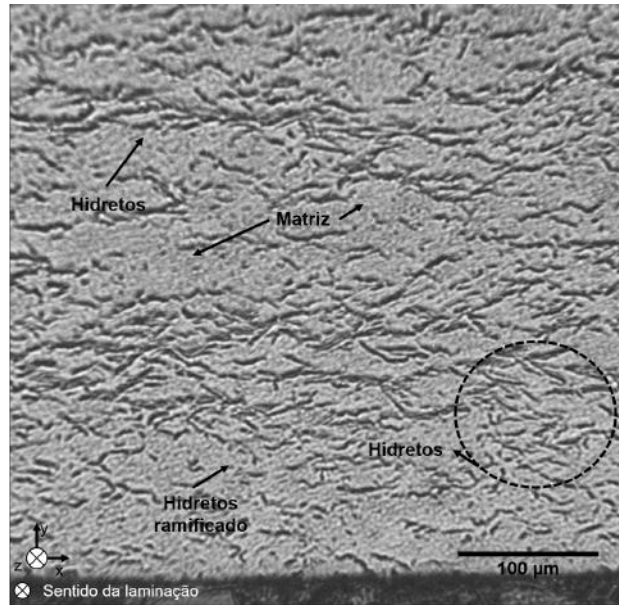


Figura 4.23: Microscopia ótica das ligas 0,8Nb-0,2Mn, ilustrando a morfologia e direcionalidade dos hidretos.

A Figura 4.23, apresenta uma maior quantidade de hidretos por toda sua superfície. Esses hidretos são menos orientados dentre as três amostras e extremamente ramificados, sugerindo que houve recristalização parcial, a região indicada exemplifica essa afirmação.

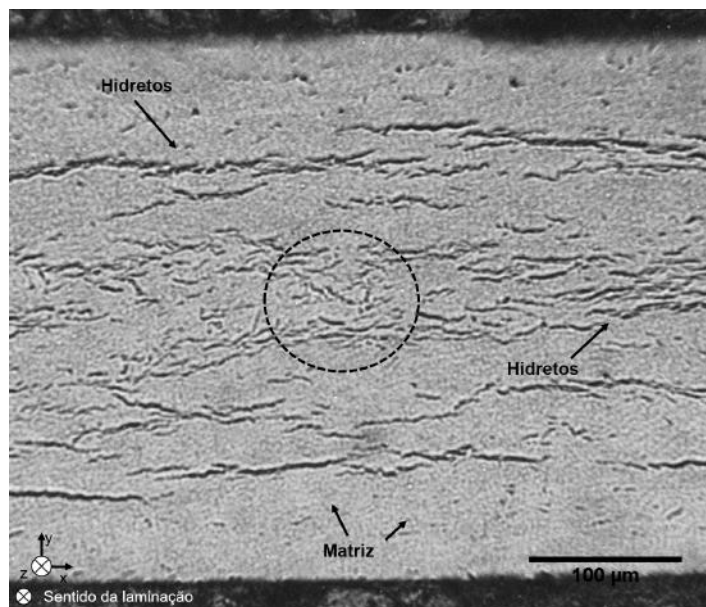


Figura 4.24: Microscopia ótica das ligas 0,6Nb-0,4Mn, ilustrando a morfologia e direcionalidade dos hidretos.

A Figura 4.24 mostra os hidretos da liga 0,6Nb-0,4Mn mais orientados e com maior tamanho médio dentre as três amostras, com menos ramificações e, aparen-

temente, mais abertos. Sugerindo que esta amostra sofreu o menor grau de recristalização ou apenas sofreu recuperação. Esse fato foi observado por Azambuja [92] para ligas com maior grau de encruamento que tiveram a formação de seus hidretos retardada e possuem menor coeficiente de difusão, exatamente como é o caso da liga 0,6Nb-0,4Mn deste presente trabalho. O círculo na imagem destaca uma única região com hidretos curtos, ramificados e desorientados.

Em relação à morfologia, distribuição e quantidade de hidretos, as ligas estão de acordo com estudos de ligas Zr-1Nb e outras ligas a base de Zr, presentes na literatura [45, 68, 77]. É desejado que, conforme aumenta o grau de recristalização, sejam observados hidretos mais curtos e orientados preferencialmente na direção normal à laminação. Entretanto, existem estudos que sugerem uma certa perda de orientação dos hidretos quando o material é recristalizado [7]. Não é possível determinar o grau de recristalização das amostras apenas pela análise dos hidretos via microscopia ótica, sendo necessária uma análise via microscopia eletrônica de transmissão para a confirmação da recristalização parcial.

A Tabela 4.9 apresenta o tamanho médio e percentual de hidreto nas ligas estudadas.

Tabela 4.9: Tamanho médio e quantidade de hidretos nas ligas ZrNbMn.

Ligas	Tamanho médio (μm)	Quantidade de hidretos (%)
0,9Nb-0,1Mn	$25 \pm 2,0$	$29 \pm 1,9$
0,8Nb-0,2Mn	$37 \pm 2,2$	$56 \pm 2,6$
0,6Nb-0,4Mn	$39 \pm 3,0$	$37 \pm 3,0$

As amostras com 0,9Nb-0,1Mn e 0,6Nb-0,4Mn apresentam uma menor quantidade de hidretos, como mostra a Tabela 4.9. Tal fato pode estar associado à recuperação ou ao grau de recristalização das ligas, aliado à fração volumétrica e ao raio médio dos precipitados de Nb- β . Uma vez que, a liga com 0,9Nb-0,1Mn, possui menor fração volumétrica e maior raio médio de precipitados; logo, o Nb estará localizado em certas regiões com menor dispersão na rede. A liga 0,6Nb-0,4Mn, possui uma maior fração volumétrica de precipitados com menor raio médio, retirando, novamente, o Nb da rede. Já a liga 0,8Nb-0,2Mn, que possui a maior quantidade de hidretos, tem tanto a fração volumétrica como o raio médio dos precipitados médios, o que aumenta a oferta de Nb solubilizado na rede. É de extrema relevância a avaliação da localização do Mn para a realização de um análise análoga ao Nb.

A análise dos hidretos por microscopia não pode ser totalmente conclusiva visto que as características desta fase depende fortemente da preparação metalográfica das amostras.

Capítulo 5

Conclusões

As principais conclusões sobre a interação do hidrogênio com a microestrutura das ligas Zr-0,9Nb-0,1Mn, Zr-0,8Nb-0,2Mn e Zr-0,6Nb-0,4Mn tratadas termicamente à 650°C por 2 horas são:

1. As simulações computacionais via software Thermo-Calc[®] indicaram que para as 3 ligas não haveria formação de fases deletérias nas condições de processamento e nas condições de operação do reator PWR. Mostrando-se extremamente eficiente para a determinação das três composições químicas.

2. A fusão e o processamento termomecânico mostraram-se satisfatórios, não houve segregação de elementos e as ligas mantiveram sua integridade após todas as etapas de processamento. A partir da quantidade de passes de laminação realizados para cada liga, sugere-se que o Mn aumenta a conformabilidade das ligas.

3. O espectro do TDS no modo isotérmico mostrou-se adequado para retratar a desorção do hidrogênio, uma vez que os resultados são coerentes, foi possível determinar os parâmetros difusionais das ligas propostas.

4. Os coeficientes de difusão são da mesma ordem de grandeza, de 10^{-12} m²/s e estão de acordo com a literatura, indicando que o TT não gerou mudanças consideráveis na microestrutura.

5. As simulações no módulo Prisma do software Thermo-Calc[®], indicaram que a solubilidade da liga com maior adição de Mn foi maior, pois esta liga possui maior fração volumétrica de hidretos. E que quanto maior for a adição de Mn, maior será a fração volumétrica de precipitados, conforme previsto pelos diagramas de fase.

O conjunto de resultados permite concluir que o Mn pode ser considerado um elemento de liga promissor para utilização nas ligas de zircônio, devido o potencial aumento da conformabilidade e aumento da fração volumétrica de precipitados, que influencia positivamente no aumento da resistência à corrosão, no aumento da solubilidade reduzindo a quantidade de hidretos e influenciando na recristalização das ligas. Logo, sugere-se que a liga com maior adição de Mn é promissora para aumentar a vida útil das varetas, em ambiente com presença de hidrogênio.

Capítulo 6

Trabalhos futuros

1. Baseado nas simulações feitas via software Thermo-Calc[®] é possível sugerir outras composições químicas interessantes como:

- a) alteração da fração de Zr pelo Mn;
- b) utilização da mesma concentração de Nb e Mn.

2. Realização de MET com e sem hidrogênio para investigar:

- a) a distribuição de Mn;
- b) determinar a microestrutura;
- c) determinar o grau de recristalização das ligas.

3. Reavaliação da rota de processamento dessas ligas:

- a) propor uma nova condição de tratamento térmico;
- b) estudar a textura cristalográfica das ligas.

Referências Bibliográficas

- [1] JR, W. D. C. *Materials Science and Engineering. An Introduction*. 7 ed. EUA, 2007. ISBN: 9788521615958.
- [2] BBC. “Conferência do clima termina com ‘acordo histórico’ contra aquecimento global”. 2015. Disponível em: <<https://t2m.io/fXcDGpg5>>.
- [3] NAÇÕES UNIDAS. “Conferência da ONU é encerrada com ‘urgência renovada’ contra mudanças climáticas”. 2017. Disponível em: <<https://t2m.io/A1rBAb1d>>.
- [4] ELETROBRAS. “Panorama da Energia Nuclear”. In: Eletronuclear (Ed.), *Panorama da energia nuclear*, p. 207, Brasil, 2016.
- [5] BANERJEE, S., MUKHOPADHYAY, P. “Phase Transformations - Examples from Titanium and Zirconium Alloys”, *Pergamon Materials Series*, v. 12, pp. 803, 2007. ISSN: 14701804. doi: 10.1016/S1470-1804(07)80053-8. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470180407800538>>.
- [6] DUAN, Z., YANG, H., SATOH, Y., et al. “Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors”, *Nuclear Engineering and Design*, v. 316, pp. 131–150, 2017. ISSN: 0029-5493. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2017.02.031>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0029549317301000>>.
- [7] RIBEIRO, R. M., WOYAMES, C. B., DE ALMEIDA, L. H., et al. “Effect of microstructure and addition of alloying elements on hydriding kinetics of Zr-Nb-based alloys”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 47, pp. 17118–17127, 2015. ISSN: 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.043.
- [8] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. “Nuclear Power in the World Today”. 2018. Disponível em: <<http://www.world-nuclear>.

org/information-library/current-and-future-generation/
nuclear-power-in-the-world-today.aspx>.

- [9] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. “Operational & Long-Term Shutdown Reactors”. 2018. Disponível em: <<https://www.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByType.aspx>>.
- [10] WNN. “France and China to enhance nuclear energy cooperation”. 2018.
- [11] PODER NAVAL. “O Prosub e o submarino nuclear brasileiro SN-BR”. 2018. Disponível em: <<http://www.naval.com.br/blog/2018/02/20/o-prosub-e-o-submarino-nuclear-brasileiro-sn-br/>>.
- [12] ABDAN. “Integração do primeiro submarino da Classe Riachuelo é celebrada no Rio de Janeiro”. 2018. Disponível em: <<https://t2m.io/TpKbtTEV>>.
- [13] U.S ENERGY INFORMATION. “Country Analysis Brief: Brazil”. 2017. Disponível em: <<https://www.eia.gov/beta/international/analysis.cfm?iso=BRA>>.
- [14] DE MINAS E ENERGIA, M. “Projeção da demanda de energia elétrica 2017-2026”. 2017. Disponível em: <<https://t2m.io/QR0wHyri>>.
- [15] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. “Balanço energético nacional 2017”. 2017. ISSN: 00311057. Disponível em: <<http://www.epe.gov.brhttps://t2m.io/kCPL1PzE>>.
- [16] ELETROBRAS. “Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto”. 2018. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/Saibamais/Tecnologia.aspx>>.
- [17] ELETROBRAS. “Como estão nossas reservas de urânio? O que temos hoje e qual sua vida útil? Há perspectivas de crescimento?” 2009. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/Saibamais/Perguntasfrequentes/Temasgeraiscombust{\unhbox\voidb@x\bgroup\let\unhbox\voidb@x\setbox\@tempboxa\hbox{\OT1\i\global\mathchardef\accent@spacefactor\spacefactor}\accent19\OT1\i\egroup\spacefactor\accent@spacefactor}vel.aspx>>.
- [18] COSTA, C. M. L. “Acordo Nuclear Brasil-Alemanha (1975)”. Disponível em: <<http://cpdoc.fgv.br/producao/dossies/FatosImagens/AcordoNuclear>>.

- [19] UOL NOTÍCIAS. “Dilma assina acordo com Argentina para construção de reatores nucleares e ponte entre dois países”. 2011. Disponível em: <<https://t2m.io/0kmd0sfd>>.
- [20] PORTAL BRASIL. “Brasil firma acordo com a França para pesquisas sobre fármacos e fusão nuclear”. 2016. Disponível em: <<https://t2m.io/I1tXHRku>>.
- [21] CONSTRUÇÕES NAVAIS, I. “Sobre a ICN”. 2009. Disponível em: <<http://www.icnavais.com/>>.
- [22] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. “Nuclear Power Reactors”. 2018. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-power-reactors/nuclear-power-reactors.aspx>>.
- [23] NUCLEAR POWER FOR EVERYBODY. “Nuclear Power”. Disponível em: <<https://www.nuclear-power.net/nuclear-power-plant/nuclear-fuel/>>.
- [24] AGENCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. *Estudo de Vida Útil Econômica e Taxa de Depreciação*. Relatório técnico, 200. Disponível em: <<https://t2m.io/jYfSUT00>>.
- [25] YANG, H. L., KANO, S., MATSUKAWA, Y., et al. “Effect of molybdenum on microstructures in Zr-1.2Nb alloys after β -quenching and subsequently 873 K annealing”, *Materials and Design*, v. 104, pp. 355–364, 2016. ISSN: 18734197. doi: 10.1016/j.matdes.2016.05.047.
- [26] SUMAN, S., KHAN, M. K., PATHAK, M., et al. “Hydrogen in Zircaloy: Mechanism and its impacts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 17, pp. 5976–5994, 2015. ISSN: 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.049. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.049>>.
- [27] LEMAIGNAN, C. *Zirconium alloys: Properties and characteristics*, v. 2. Elsevier Inc., 2012. ISBN: 9780080560335. doi: 10.1016/B978-0-08-056033-5.00015-X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00015-X>>.
- [28] MURTY, K. L., CHARIT, I. “Texture development and anisotropic deformation of zircalloys”, *Progress in Nuclear Energy*, v. 48, n. 4, pp. 325–359, 2006. ISSN: 01491970. doi: 10.1016/j.pnucene.2005.09.011.

- [29] RICKOVER, H.G.; GEIGER, L.D.; LUSTMAN, B. *History of the development of zirconium alloys for use in nuclear reactors*. Relatório técnico, Energy Research and Development Administration, Washington, D.C. (USA). Div. of Naval Reactors, 1975.
- [30] DIVISION, M., ATOMIC, B. “Zirconium alloys in nuclear technology”, *Alloy Design, Indian Academy of Sciences*, v. 4, n. April, pp. 41–56, 1981.
- [31] KRISHNA, K. V. M., SAHOO, S. K., SAMAJDAR, I., et al. “Microstructural and textural developments during Zircaloy-4 fuel tube fabrication”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 383, n. 1-2, pp. 78–85, 2008. ISSN: 00223115. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.08.050. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.050>>.
- [32] NORTHWOOD, D. O. “The development and applications of zirconium alloys”, *Materials & Design*, v. 6, n. 2, pp. 58–70, 1985. ISSN: 0261-3069. doi: [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(85\)90165-7](https://doi.org/10.1016/0261-3069(85)90165-7). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306985901657>>.
- [33] NIKULINA, A. “Structural materials for elements of nuclear-reactor active zones: zirconium alloys in nuclear power engineering”, *Metal Science and Heat Treatment*, v. 46, n. 11-12, pp. 458–462, 2004.
- [34] SABOL, G. P. “ZIRLO – An Alloy Development Success”, *Journal of ASTM International*, v. 2, n. 2, pp. 3–24, 2005. Disponível em: <www.astm.org>.
- [35] ALAM, T., KHAN, M. K., PATHAK, M., et al. “A review on the clad failure studies”, *Nuclear Engineering and Design*, v. 241, n. 9, pp. 3658–3677, 2011. ISSN: 00295493. doi: 10.1016/j.nucengdes.2011.08.009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.08.009>>.
- [36] KIM, K. T. “Evolutionary developments of advanced PWR nuclear fuels and cladding materials”, *Nuclear Engineering and Design*, v. 263, pp. 59–69, 2013. ISSN: 00295493. doi: 10.1016/j.nucengdes.2013.04.013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nucengdes.2013.04.013>>.
- [37] GARDE, A. M., COMSTOCK, R. J., PAN, G., et al. “Advanced zirconium alloy for PWR application”, *Journal of ASTM International*, v. 7, n. 9, pp. 784–800, 2010. ISSN: 1546962X. doi: 10.1520/JAI103030.

- [38] BRACHET, J.-C., PORTIER, L., FORGERON, T., et al. “Influence of hydrogen content on the α/β phase transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4 (ZrSnFeV), and M5? (ZrNbO) alloys during the first phase of LOCA transient”, *ASTM Special Technical Publication*, , n. 1423, pp. 673–701, 2002. ISSN: 00660558.
- [39] MARDON, J.-R. CHARQUET, D., AND SENEVAT, J. “Influence of Composition and Fabrication Process on Out-of-Pile and In-Pile Properties of M5 Alloy”, *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354*, G. P. Sabol and G. D. Moan, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 205–524, 2000.
- [40] KIM, S.-D., KIM, J.-S., YOON, J. “Phase analysis of hydride blister in zirconium alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 735, pp. 2007–2011, 2018. ISSN: 0925-8388. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.359>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817341415>>.
- [41] LEE, S. Y., KIM, K. T., HONG, S. I. “Circumferential creep properties of stress-relieved Zircaloy-4 and Zr–Nb–Sn–Fe cladding tubes”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 392, n. 1, pp. 63–69, 2009. ISSN: 0022-3115. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.03.045>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311509004656>>.
- [42] JUNG, Y. I., LEE, M. H., KIM, H. G., et al. “Behavior of a recrystallization in HANA-4 and HANA-6 zirconium-based alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 479, n. 1-2, pp. 423–426, 2009. ISSN: 09258388. doi: [10.1016/j.jallcom.2008.12.089](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.089).
- [43] KAKIUCHI, K., OHIRA, K., ITAGAKI, N., et al. “Irradiated Behavior at High Burnup for HiFi Alloy”, *Journal of Nuclear Science and Technology*, v. 43, n. 9, pp. 1031–1036, 2006. doi: [10.1080/18811248.2006.9711192](https://doi.org/10.1080/18811248.2006.9711192). Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/18811248.2006.9711192>>.
- [44] BANERJEE, S., BANERJEE, M. “Nuclear Applications: Zirconium Alloys”, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, , n. August 2015, pp. 1–15, 2016. doi: [10.1016/B978-0-12-803581-8.02576-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02576-5). Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818025765>>.

- [45] OLIVEIRA, L. M. D., DA SILVA, R. V., DOS SANTOS, D. S., et al. “Hydrogen Kinetics and Hydride Formation Effect on Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe Alloys for Nuclear Application”, *Materials Research*, v. 20, n. suppl 2, pp. 786–791, 2018. ISSN: 1980-5373. doi: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0095. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392017000800786&lng=en&tlng=en>.
- [46] SETOYAMA, D., MATSUNAGA, J., ITO, M., et al. “Influence of additive elements on the terminal solid solubility of hydrogen for Zirconium alloy”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 344, n. 1, pp. 291–294, 2005. ISSN: 0022-3115. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.057>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311505002400>>.
- [47] KAKIUCHI, K., ITAGAKI, N., FURUYA, T., et al. “Effect of iron on hydrogen absorption properties of zirconium alloys”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 66, n. 2, pp. 308–311, 2005. ISSN: 0022-3697. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.061>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369704003130>>.
- [48] COUET, A., MOTTA, A. T., COMSTOCK, R. J. “Effect of Alloying Elements on Hydrogen Pickup in Zirconium Alloys”, *Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium, STP 1543*, Robert Comstock and Pierre Barberis, Eds, pp. 479–514. doi: 10.1520/STP154320120215ASTMInternational,WestConshohocken,PA2015.
- [49] CHUN, Y. B., HWANG, S. K., KIM, M. H., et al. “Effect of Mo addition on the crystal texture and deformation twin formation in Zr-based alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 295, n. 1, pp. 31–41, 2001. ISSN: 00223115. doi: 10.1016/S0022-3115(01)00490-1.
- [50] CHUN, Y. B., HWANG, S. K., KIM, M. H., et al. “Effect of Mo on recrystallization characteristics of Zr–Nb–(Sn)–Mo experimental alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 265, n. 1, pp. 28–37, 1999. ISSN: 0022-3115. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00651-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00651-5). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311598006515>>.
- [51] HONG, H. S., KIM, S. J., LEE, K. S. “Influence of dilute silicon addition on the oxidation resistance and tensile properties of modified Zircaloy-

- 4", *Journal of Nuclear Materials*, v. 304, n. 1, pp. 8–14, 2002. ISSN: 0022-3115. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)00875-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00875-9). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311502008759>>.
- [52] MATSUNAGA, T., ABE, T., ITOH, S., et al. "Suppression of ambient temperature creep by eutectic phase for hexagonal close-packed metal", *Journal of Nuclear Materials*, v. 446, n. 1, pp. 113–116, 2014. ISSN: 0022-3115. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.046>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002231151301283X>>.
- [53] CHEN, L., LI, J., ZHANG, Y., et al. "Effects of alloyed Si on the autoclave corrosion performance and periodic corrosion kinetics in Zr–Sn–Nb–Fe–O alloys", *Corrosion Science*, v. 100, pp. 651–662, 2015. ISSN: 0010-938X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.043>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X15300755>>.
- [54] HONG, H. S., KIM, H. S., KIM, S. J., et al. "Effects of copper addition on the tensile properties and microstructures of modified Zircaloy-4", *Journal of Nuclear Materials*, v. 280, n. 2, pp. 230–234, 2000. ISSN: 0022-3115. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00014-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00014-3). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311500000143>>.
- [55] HONG, H. S., MOON, J. S., KIM, S. J., et al. "Investigation on the oxidation characteristics of copper-added modified Zircaloy-4 alloys in pressurized water at 360C", *Journal of Nuclear Materials*, v. 297, n. 2, pp. 113–119, 2001. ISSN: 0022-3115. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00601-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00601-8). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311501006018>>.
- [56] CHEN, L., WANG, X., GONG, W., et al. "Effect of yttrium addition on microstructure and orientation of hydride precipitation in Zr-1Nb alloy", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 36, pp. 21116–21126, 2014. ISSN: 03603199. doi: [10.1016/j.ijhydene.2014.10.098](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.098). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.098>>.
- [57] KELLY, P. M., SMITH, P. D. "Strain-ageing in zirconium-oxygen alloys", *Journal of Nuclear Materials*, v. 46, n. 1, pp. 23–34, 1973. ISSN:

0022-3115. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(73\)90118-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(73)90118-9). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311573901189>>.

- [58] BRANCO, P. D. M. “Nióbio Brasileiro”. 2016. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html>>.
- [59] TIAN, H., WANG, X., GONG, W., et al. “Recrystallization behavior of cold-rolled Zr-1Nb alloy”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 456, pp. 321–328, 2015. ISSN: 00223115. doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.09.084. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.09.084>>.
- [60] YILMAZBAYHAN, A., MOTTA, A. T., COMSTOCK, R. J., et al. “Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: Relation to corrosion rate”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 324, n. 1, pp. 6–22, 2004. ISSN: 00223115. doi: 10.1016/j.jnucmat.2003.08.038.
- [61] NEOGY, S., SRIVASTAVA, D., CHAKRAVARTTY, J. K., et al. “Microstructural Evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe Alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 38, n. 3, pp. 485–498, mar 2007. ISSN: 1543-1940. doi: 10.1007/s11661-006-9026-0. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11661-006-9026-0>>.
- [62] BELL, B. D., MURPHY, S. T., BURR, P. A., et al. “The influence of alloying elements on the corrosion of Zr alloys”, *Corrosion Science*, v. 105, pp. 36–43, 2016. ISSN: 0010938X. doi: 10.1016/j.corsci.2015.12.022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.12.022>>.
- [63] TEWARI, R., SRIVASTAVA, D., DEY, G. K., et al. “Microstructural evolution in zirconium based alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 383, n. 1-2, pp. 153–171, 2008. ISSN: 00223115. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.08.041. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.041>>.
- [64] SCHEELE, C. W., GAHN, J. G., STANDARD, P. A., et al. “Manganese, 25 Mn”. 1955. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Special:ElectronPdf&page=Manganese&action=show-download-screen>>.

- [65] INFOMET. “Diagrama de fase Diagrama Binário Mn-Zr”. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/diagrama-de-fases-ver.php?cod=314>>.
- [66] AKBEN, M. G., WEISS, I., JONAS, J. J. “Dynamic precipitation and solute hardening in A V microalloyed steel and two Nb steels containing high levels of Mn”. 1981. ISSN: 00016160.
- [67] WANG, Z., SUN, X., YANG, Z., et al. “Effect of Mn concentration on the kinetics of strain induced precipitation in Ti microalloyed steels”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 561, pp. 212–219, 2013. ISSN: 0921-5093. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.085>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509312015201>>.
- [68] SILVA, K. R. F. *Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas de zircônio usadas em reatores nucleares*. Dissertação de mestrado, UFRJ/COPPE, 2009.
- [69] RIBEIRO, R. M. *Interação hidrogênio-microestrutura em ligas a base de Zr-Nb para aplicação em reatores nucleares*. Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, 2014.
- [70] FUKAI, Y. *The Metal-Hydrogen System*. 2 ed. TokyoJapan, Springer Series in Materials Science, 2005. ISBN: 978-3-540-00494-3. doi: <https://doi.org/10.1007/3-540-28883-X>.
- [71] MARCHI, C. S., SOMERDAY, B. P., ROBINSON, S. L. “Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 1, pp. 100–116, 2007. ISSN: 0360-3199. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.008>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906001753>>.
- [72] DEUTGES, M., BARTH, H. P., CHEN, Y., et al. “Hydrogen diffusivities as a measure of relative dislocation densities in palladium and increase of the density by plastic deformation in the presence of dissolved hydrogen”, *Acta Materialia*, v. 82, pp. 266–274, 2015. ISSN: 1359-6454. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.013>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645414006909>>.

- [73] TORRES, L. F. L. *Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido*. Tese de doutorado, UFRJ/COPPE, 2011.
- [74] TURNBULL, A., HUTCHINGS, R. B., FERRISS, D. H. “Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 238, n. 2, pp. 317–328, 1997. ISSN: 0921-5093. doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00426-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00426-7). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509397004267>>.
- [75] HURLEY, C., MARTIN, F., MARCHETTI, L., et al. “Role of grain boundaries in the diffusion of hydrogen in nickel base alloy 600: Study coupling thermal desorption mass spectroscopy with numerical simulation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 38, pp. 17145–17153, 2016. ISSN: 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.038.
- [76] DOS SANTOS, D. S. *Permeação do Hidrogênio em Ligas Metálicas Amorfas*. D.sc, UFRJ/COPPE, 1996.
- [77] ZHAO, Z., BLAT-YRIEIX, M., MORNIROLI, J.-P., et al. “Characterization of Zirconium Hydrides and Phase Field Approach to a Mesoscopic-Scale Modeling of Their Precipitation”, *Journal of ASTM International*, v. 5, n. 3, pp. 101161, 2008. ISSN: 1546962X. doi: 10.1520/JAI101161. Disponível em: <<http://www.astm.org/doiLink.cgi?JAI101161>>.
- [78] PULS, M. P. *The Effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy Components*. Engineering Materials. London, Springer London, 2012. ISBN: 978-1-4471-4194-5. doi: 10.1007/978-1-4471-4195-2. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4471-4195-2>>.
- [79] KIRCHHEIM, R. “Bulk Diffusion-Controlled Thermal Desorption Spectroscopy with Examples for Hydrogen in Iron”, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 47, n. 2, pp. 672–696, 2016. ISSN: 10735623. doi: 10.1007/s11661-015-3236-2.
- [80] WEEKES, H. E., JONES, N. G., LINDLEY, T. C., et al. “Hydride reorientation in Zircaloy-4 examined by in situ synchrotron X-ray diffraction”. 2016. ISSN: 00223115.
- [81] ROBERTSON, I. M., SOFRONIS, P., NAGAO, A., et al. “Hydrogen Embrittlement Understood”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 46, n. 6, pp. 2323–2341, jun 2015. ISSN: 1073-5623. doi: 10.1007/

s11661-015-2836-1. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11661-015-2836-1>>.

- [82] BIRNBAUM, H. K., SOFRONIS, P. “Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 176, n. 1, pp. 191–202, 1994. ISSN: 0921-5093. doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150939490975X>>.
- [83] GURAO, N. P., AKHIANI, H., SZPUNAR, J. A. “Pilgering of Zircaloy-4: Experiments and simulations”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 453, n. 1-3, pp. 158–168, 2014. ISSN: 00223115. doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.06.047. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.047>>.
- [84] ESSS. “QUAL A IMPORTÂNCIA DO ENGENHEIRO NA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL?” 2016. Disponível em: <<https://www.esss.co/blog/qual-a-importancia-do-engenheiro-na-simulacao-computacional/>>.
- [85] SHI, R., LUO, A. A. “Applications of CALPHAD modeling and databases in advanced lightweight metallic materials”, *Calphad*, v. 62, pp. 1–17, 2018. ISSN: 0364-5916. doi: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.04.009>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591618300385>>.
- [86] CHANG, Y., CHEN, S., ZHANG, F., et al. “Phase diagram calculation: past, present and future”, *Progress in Materials Science*, v. 49, n. 3, pp. 313–345, 2004. ISSN: 0079-6425. doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00025-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642503000252>>.
- [87] CHANG, Y. A., YANG, Y. “CHAPTER EIGHT - APPLICATION OF COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS TO RAPIDLY DETERMINE MULTICOMPONENT PHASE DIAGRAMS”. In: Zhao, J.-C. (Ed.), *Methods for Phase Diagram Determination*, Elsevier Science Ltd, pp. 273–291, Oxford, 2007. ISBN: 978-0-08-044629-5. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-008044629-5/50008-2>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080446295500082>>.
- [88] OERTEL, L. C., E SILVA, A. “Application of thermodynamic modeling to slag-metal equilibria in steelmaking”, *Calphad*, v. 23, n. 3, pp. 379–391, 1999.

ISSN: 0364-5916. doi: [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(00\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(00)00008-0).
Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591600000080>.

- [89] THERMO-CALC SOFTWARE. “Thermo-Calc softawe”. 2018. Disponível em: <https://www.thermocalc.com/>.
- [90] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. “Special Feature section of neutron scattering lengths and cross sections of the elements and their isotopes”. 1992. Disponível em: <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/list.html>.
- [91] GABRIEL, F. S. *Efeitos do hidrogênio e da formação de hidretos nas propriedades mecânicas de ligas de Zr-Nb-Mn para aplicação nuclear*. Projeto de graduação, UFRJ/ Escola Politécnica, 2017.
- [92] AZAMBUJA, M. M. *Efeitos do Hidrogênio em Ligas de Zircônio utilizadas em Reatores Nucleares*. Tese de doutorado, UFRJ/COPPE, 2005.
- [93] SINGH, R. N., MUKHERJEE, S., GUPTA, A., et al. “Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 389, n. 1, pp. 102–112, 2005. ISSN: 0925-8388. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.07.048>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838804010357>.
- [94] BOES, N., ZOCHNER, H. “Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals”, *Journal of the Less-Common Metals*, v. 49, pp. 223–240, 1976.
- [95] YANG, H. L., MATSUKAWA, Y., KANO, S., et al. “Investigation on microstructural evolution and hardening mechanism in dilute Zr[sbnd]Nb binary alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 481, pp. 117–124, 2016. ISSN: 00223115. doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.09.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.09.016>.
- [96] CALVERT, P. V., L.D. *Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. 2 ed. Ohio, Materials Park, 1991.
- [97] DONOHUE, J. *The Structures of the Elements*. New York, 1974.
- [98] OLIVEIRA, L. M. D. *Síntese e Caracterização de Liga Experimental a Base de Zr-Nb para Aplicação em Reatores Nucleares*. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, 2016.

- [99] PINTOR, THAIS; SILVA, RODRIGO; RIBEIRO, RAFAELLA; SANTOS, D. *Interação do Hidrogênio com a microestrutura em ligas a base de Zr-Nb para aplicação nuclear*. Rio Grande do Norte, CBECiMat, 2016. ISBN: 978-85-93068-02-7.
- [100] LAURSEN, T., LEGER, M., WHITTON, J. L. “Nuclear reaction analysis of deuterium diffusion in Zr-2.5 wt% Nb pressure tube material”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 158, pp. 49–56, 1988. ISSN: 0022-3115. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90153-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90153-5). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022311588901535>>.